



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CATALISADORES DE MoO_3 SUPORTADOS EM ESTRUTURA MICRO-
MESOPOROSA PARA USO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Joyce Salviano Barros de Figueiredo

Campina Grande – PB

2022

Joyce Salviano Barros de Figueiredo

**CATALISADORES DE MoO_3 SUPORTADOS EM ESTRUTURA MICRO-
MESOPOROSA PARA USO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Catálise Heterogênea.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa

Campina Grande – PB

2022

F475c Figueiredo, Joyce Salviano Barros de.
Catalisadores de MoO₃ suportados em estrutura micro-mesoporosa para uso na produção de biodiesel / Joyce Salviano Barros de Figueiredo. - Campina Grande, 2022.
105 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa Barbosa."
Referências.

1. Biodiesel. 2. HZSM-5. 3. SBA-15. 4. Suporte Micro-Mesoporoso. 5. MoO₃. 6. Catálise Heterogênea. I. Barbosa, Bianca Viana de Sousa. II. Título.

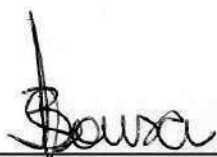
CDU 662.756.3(043)

Joyce Salviano Barros de Figueiredo

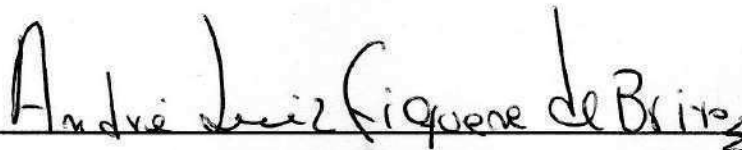
**CATALISADORES DE MoO₃ SUPORTADOS EM ESTRUTURA MICRO-
MESOPOROSA PARA USO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação aprovada em 06 de dezembro de 2022

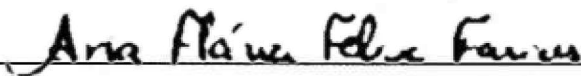
Banca examinadora:



Prof.ª Dr.ª Bianca Viana de Sousa Barbosa
Orientadora
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Examinador Interno
(UFCG/CCT/UAEQ)



Prof.ª Dr.ª Ana Flávia Félix Farias
Examinadora Externa
(UFCG/CCT/UAEMa)

Campina Grande – PB

2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força para prosseguir e ser o meu guia em todos os momentos.

Aos meu pais Antônio e Edileuza, que sempre estiveram ao meu lado incondicionalmente, sempre apoiando e incentivando a seguir o meu caminho, são meu alicerce para todas as conquistas, eu amo vocês.

A minha irmã Jessika e meu cunhado Filipe, que sempre estiveram próximos me auxiliando e incentivando a buscar meus objetivos.

A professora Bianca Viana, pela orientação e contribuição no desenvolvimento deste trabalho, pelo seu profissionalismo e pela oportunidade de crescimento profissional.

Aos amigos do laboratório LACCBIO, Emanuely, Bruno, Raquel, Vitória, João Paulo, Carol, Hélder, Karina, Vanessa, e em especial a Nayara que me auxiliou com a parte experimental. A todos agradeço pela amizade, conselhos, pelas reflexões sobre a pesquisa e por propiciarem um ambiente agradável de trabalho.

Aos professores, André Luiz Fiquene de Brito e Ana Flávia Félix Farias por aceitarem participar da banca examinadora, pelas sugestões e colaboração ao trabalho realizado.

A todos os professores e funcionários do departamento de Engenharia Química pelos ensinamentos e contribuição dadas durante toda minha trajetória acadêmica.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para realização desse trabalho, meu muito obrigado!

“Sê forte e corajoso; não temas, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus é contigo, por onde quer que andares.”

(Josué 1:9)

FIGUEIREDO, Joyce Salviano Barros de. **Catalisadores de MoO₃ suportados em estrutura micro-mesoporosa para uso na produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa.

RESUMO

A alta dos preços do petróleo devido aos recentes conflitos ocasionados entre Rússia e Ucrânia, aliados às incertezas sobre o futuro esgotamento do petróleo e os impactos ambientais causados por este combustível torna necessária a busca por fontes alternativas de energia. O biodiesel é uma alternativa ao diesel de petróleo porque é produzido a partir de fontes renováveis e causa menos poluição na atmosfera. Esse biocombustível pode ser obtido principalmente através da reação de transesterificação por meio de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta na presença de catalisadores. O catalisador heterogêneo pode ser o mais viável, pois este pode possibilitar o reuso nos processos industriais. Materiais micro-mesoporosos possuem relevância para a catálise heterogênea, pois estes reúnem os benefícios dos materiais microporosos, a exemplo das zeólitas que possuem alta acidez e seletividade e dos materiais mesoporosos que possuem elevada área superficial. A inserção de óxidos metálicos em suportes catalíticos mostrou-se eficiente pois a existência de sítios ácidos nesses óxidos de metais favorece muitas reações químicas. Este trabalho teve como objetivo avaliar catalisadores de trióxido de molibdênio (MoO₃) suportados em estrutura micro-mesoporosa H-ZSM-5/SBA-15 na produção de biodiesel e investigar as melhores condições de reação a partir de planejamento fatorial 2³ + 3 PtCt. O planejamento fatorial foi utilizado para avaliar a influência da quantidade de MoO₃ (% em massa), tempo de reação e razão molar metanol: óleo na produção de biodiesel. Para isso, a ZSM-5 na forma amoniacal foi introduzida durante a síntese da SBA-15 para formar uma estrutura núcleo-casca. A peneira molecular SBA-15 foi sintetizada por síntese hidrotérmica utilizando TEOS como fonte de sílica e o copolímero tribloco P123 como agente direcionador. Os difratogramas confirmaram a obtenção do suporte micro-mesoporoso e dos catalisadores x-MoO₃/H-ZSM-5/SBA-15 (onde x= 6, 9 e 12%). A partir das propriedades texturais observou-se que o aumento do teor de MoO₃ diminuiu as áreas específicas e os diâmetros de poro dos catalisadores. Os espectros Raman dos catalisadores indicaram três modos de vibração correspondentes as espécies de MoO₃ na estrutura porosa. A análise estatística (ANOVA) indicou que a razão molar Metanol: óleo foi o parâmetro mais significativo no rendimento de ésteres metílicos. O rendimento máximo de biodiesel foi obtido ao utilizar o catalisador 6-MoO₃/HZSM-5/SBA-15 com uma razão molar metanol: óleo de 20:1 e tempo de reação de 4h, o qual resultou em 79,2% de rendimento.

Palavras-chave: Biodiesel, HZSM-5, SBA-15, Suporte micro-mesoporoso, MoO₃.

FIGUEIREDO, Joyce Salviano Barros de. **MoO₃ catalysts supported on a micro-mesoporous structure for use in the production of biodiesel.** Dissertation (Master Degree in Chemical Engineering). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Advisor: Prof.^a Dr.^a Bianca Viana de Sousa Barbosa.

ABSTRACT

The rise in oil prices due to the recent conflicts between Russia and Ukraine, together with uncertainties about the future depletion of oil and the environmental impacts caused by this fuel, makes it necessary to search for alternative sources of energy. Biodiesel is an alternative to petroleum diesel because it is produced from renewable sources and causes less pollution in the atmosphere. This biofuel can be obtained mainly through the transesterification reaction using vegetable oils or animal fats with a short chain alcohol in the presence of catalysts. The heterogeneous catalyst may be the most viable, as it can enable reuse in industrial processes. Micro-mesoporous materials are relevant for heterogeneous catalysis, as they combine the benefits of microporous materials, such as zeolites that have high acidity and selectivity and mesoporous materials that have high surface area. The insertion of metal oxides in catalytic supports proved to be efficient because the existence of acidic sites in these metal oxides favors many chemical reactions. This work aimed to evaluate molybdenum trioxide (MoO₃) catalysts supported on H-ZSM-5/SBA-15 micro-mesoporous structure in the production of biodiesel and to investigate the best reaction conditions using a 2³ + 3 C_tP_t factorial design. Factorial design was used to evaluate the influence of the amount of MoO₃ (wt.%), reaction time and methanol: oil molar ratio on biodiesel production. For this, ZSM-5 in ammoniacal form was introduced by the seed method during the synthesis of SBA-15. Molecular sieve SBA-15 was synthesized by hydrothermal synthesis using TEOS as a source of silica and triblock copolymer P123 as a targeting agent. The diffractograms confirmed the obtaining of the micro-mesoporous support and the x_MoO₃/H-ZSM-5/SBA-15 catalysts (where x= 6, 9 and 12 wt.%). From the textural properties, it was observed that the increase in MoO₃ content decreased the specific areas and pore diameters of the catalysts. The Raman spectra of the catalysts indicated three vibration modes corresponding to the MoO₃ species in the porous structure. Statistical analysis (ANOVA) indicated that the Methanol:oil molar ratio was the most significant parameter in the yield of methyl esters. The maximum biodiesel yield was obtained when using the catalyst 6_MoO₃/HZSM-5/SBA-15 with a methanol:oil molar ratio of 20:1 and reaction time of 4h, which resulted in 79.2% yield.

Key-Words: Biodiesel, HZSM-5, SBA-15, Micro-mesoporous support, MoO₃.

LISTA DE SIGLAS

AGL – Ácidos Graxos Livres

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Society for Testing and Materials

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barrett, Joyner, Holenda

CNPE - Conselho Nacional de Política

DRX – Difractometria de Raios X

DTG – Derivada Termogravimétrica

EN - European Standard

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA – International Zeolite Association

LACCBIO - Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis

pH – Potencial Hidrognônico

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

P123 – Pluronic

PtCt – Ponto Central

SBA -15 – Santa Barbara Amorphous, n° 15

TEOS – Tetraetilortosilicato

TG - Termogravimetria

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-five

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção global de biodiesel por país em 2019 (produção de biodiesel em bilhões de litros)	19
Figura 2 - Reação química global que descreve a transesterificação de triglicerídeos .	20
Figura 3 - Etapas consecutivas da reação de transesterificação	21
Figura 4 - Mecanismo de reação de transesterificação via catálise heterogênea básica de Lewis	24
Figura 5 - Unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.	27
Figura 6 - Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5	29
Figura 7 - Sistema de poros da zeólita ZSM-5	30
Figura 8 - Diferentes tipos de estrutura da família SBA: a) SBA-12, B) SBA-15, C) SBA-16	32
Figura 9 – Estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15	33
Figura 10 – Mecanismo de síntese da SBA-15	34
Figura 11 - Estruturas atômicas de diferentes fases cristalinas de MoO ₃ (a) α-MoO ₃ , (b) β-MoO ₃ , (c) h-MoO ₃ , (d) MoO ₂ . A esfera vermelha indica o átomo de oxigênio	37
Figura 12 - Fluxograma da síntese da zeólita Na-ZSM-5	46
Figura 13 – Fluxograma do processo de troca iônica para obtenção da zeólita NH ₄ -ZSM-5.....	47
Figura 14 - Fluxograma da síntese do suporte micro-mesoporoso NH ₄ -ZSM-5/SBA-15	48
Figura 15 - Fluxograma do processo de ativação por calcinação do suporte micro-mesoporoso NH ₄ -ZSM-5/SBA-15.....	49
Figura 16 - Fluxograma do processo de incorporação do sal molibdato de amônio	50
Figura 17 – Fluxograma do processo da obtenção do biodiesel.....	57
Figura 18 - Difractogramas de raios X da zeólita a) Na-ZSM-5 antes da troca iônica, b) e NH ₄ - ZSM-5 (forma amoniacal) após troca iônica	64
Figura 19 – a) Curvas de adsorção e dessorção da zeólita H-ZSM-5 e b) distribuição de diâmetro de poro	66
Figura 20 - Difractograma de raios X da peneira molecular SBA-15.....	67
Figura 21 - a) Curvas de adsorção e dessorção da peneira molecular SBA-15 e b) distribuição de volume de poro	69

Figura 22 –Termogramas das peneiras moleculares a) Na-ZSM-5, b) SBA-15 e do suporte micro-mesoporoso c) NH ₄ -ZSM-5/SBA-15	70
Figura 23 – Termogramas dos catalisadores heterogêneos a) 6_MoO ₃ /H-Z/S, b) 9_MoO ₃ /H-Z/S e c) 12_MoO ₃ /H-Z/S.....	71
Figura 24 - Difrátogramas do suporte H-Z/S e dos catalisadores x	73
Figura 25 – Espectro Raman dos catalisadores x_MoO ₃ /H-ZS	75
Figura 26 – a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e b) distribuição do diâmetro de poro do suporte H-Z/S e dos catalisadores x_MoO ₃ /H-Z/S	77
Figura 27 - Cromatogramas dos biodieseis (sigla: C16:0 - palmitato de metila; C17:0 - heptadecanoato de metila (padrão interno); C18:0 - estearato de metila; C18:1 - oleato de metila; C18:2 - linoleato de metila; C18:3 - metil linoleato).....	83
Figura 28 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($\alpha = 0,05$)	87
Figura 29 - Gráfico de contorno do rendimento de biodiesel em função do tempo de reação (h) e razão molar M:O a um teor fixo de MoO ₃ (% em massa) de (a) 6%, (b) 9 % e (c) 12%.....	89
Figura 30 - Gráfico de contorno do rendimento de biodiesel em função do teor de MoO ₃ (% em massa) e razão molar M:O em tempo de reação fixo de (a) 2 h, (b) 3 h e (c) 4 h.....	90
Figura 31 - Gráfico de contorno do rendimento de biodiesel em função do teor de MoO ₃ (% em massa) e tempo (h) na razão molar M:O fixa de (a) 10:1, (b) 15:1 e (c) 20:1	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de qualidade do biodiesel.....	18
Tabela 2 – Análise de Variância (ANOVA).....	39
Tabela 3 - Condições operacionais fixas da reação de transesterificação do óleo de soja.	56
Tabela 4 - Faixa experimental e níveis das variáveis independentes.	58
Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial $2^2 + 3$ PtCt.....	58
Tabela 6 - ANOVA para o planejamento fatorial $2^3 + 3$ PtCt.....	59
Tabela 7 – Condições operacionais para a análise do detector de ionização de chama por cromatografia gasosa.	60
Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos da Zeólita ZSM-5.....	65
Tabela 9 - Propriedades texturais da zeólita H-ZSM-5	66
Tabela 10 - Parâmetros cristalográficos da peneira molecular mesoporosa SBA-15....	68
Tabela 11 - Propriedades texturais da peneira molecular SBA-15.....	69
Tabela 12 – Perdas de massa das peneiras moleculares a) Na-ZSM-5, b) SBA-15 e c) do suporte NH ₄ -ZSM-5/SBA-15	71
Tabela 13 – Perdas de massa dos catalisadores $x_{\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}}$	72
Tabela 14 - Parâmetros cristalográficos do suporte H-Z/S e dos catalisadores $x_{\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}}$	74
Tabela 15 - Propriedades químicas da zeólita NH ₄ -ZSM-5, da SBA-15, do suporte H-Z/S e dos catalisadores do tipo $x_{\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}}$ (onde X= 6, 9 e 12%).....	76
Tabela 16 - Propriedades texturais do suporte H-Z/S e dos catalisadores do tipo $x_{\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}}$	78
Tabela 17 – Rendimento de ésteres metílicos, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos	80
Tabela 18 - Composição de ésteres metílicos no biodiesel	84
Tabela 19 – ANOVA para o planejamento fatorial 2^3+3 PtCt	86
Tabela 20 - Valores de rendimentos de ésteres metílicos (%).....	88

SUMÁRIO

1	Introdução	14
1.1	Objetivos	16
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	16
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	16
2	Revisão Bibliográfica	17
2.1	Biodiesel	17
2.1.2	<i>Processo de obtenção do biodiesel</i>	19
2.1.3	<i>Transesterificação por catálise homogênea</i>	22
2.1.4	<i>Transesterificação por catálise heterogênea</i>	23
2.1.5	<i>Parâmetros que influenciam na reação de transesterificação</i>	25
2.2	Peneiras moleculares	26
2.2.1	<i>Zeólitas</i>	27
2.2.1.1	<i>Zeólita ZSM-5</i>	28
2.2.2	<i>Peneira Molecular SBA-15</i>	32
2.2.3	<i>Materiais micro-mesoporosos</i>	34
2.3	Incorporação de metais em suportes porosos	36
2.4	Catalisadores de molibdênio suportados em peneiras moleculares	36
2.5	Planejamento Experimental	38
2.6	Estado da tarde	41
3	Metodologia	45
3.1	Síntese da zeólita Na-ZSM-5	45
3.1.1	<i>Troca iônica</i>	46
3.2	Síntese do suporte micro-mesoporoso NH₄-ZSM-5/SBA-15	48
3.2.1	<i>Ativação por calcinação do suporte micro-mesoporoso NH₄-ZSM-5/SBA-15</i>	49
3.3	Incorporação do sal molibdato de amônio no precursor catalítico H-ZSM-5/SBA-15 (H-Z/S)	49
3.4	Caracterização dos precursores catalíticos e dos catalisadores x_MoO₃/H-Z/S50	
3.4.1	<i>Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica (ATG/DTG)</i>	50
3.4.2	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	51
3.4.3	<i>Spectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) ou (XRF/EDX)</i>	53
3.4.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	54
3.4.5	<i>Fisissorção de N₂ (Método B. E. T)</i>	54
3.5	Avaliação catalítica: reação de transesterificação do óleo de soja	56

3.5.1 Planejamento fatorial b^k	58
3.6 Caracterização do Biodiesel.....	60
3.6.1 Teor de éster por cromatografia gasosa.....	60
3.6.2 Densidade	61
3.6.3 Viscosidade cinemática.....	62
3.6.4 Índice de Acidez	62
4 Resultados e Discussões.....	64
4.1 Caracterização da zeólita ZSM-5.....	64
4.1.1 Difratomia de raios X (DRX)	64
4.1.2 Fisissorção de N_2 (Método B.E.T)	66
4.2 Caracterização da peneira molecular SBA-15.....	67
4.2.1 Difratomia de raios X (DRX)	67
4.2.2 Fisissorção de N_2 (Método B.E.T)	68
4.3 Caracterizações do suporte micro-mesoporoso H-Z/S e dos catalisadores do tipo $x_MoO_3/HZ/S$	70
4.3.1 Termogravimetria e derivada termogravimétrica (TG/DTG)	70
4.3.2 Difratomia de raios X (DRX)	72
4.3.3 Espectroscopia Raman	75
4.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) ou (XRF/EDX).....	76
4.3.5 Fisissorção de N_2 (Método B. E. T)	77
4.4 Avaliação catalítica.....	79
4.4.1 Especificação dos óleos obtidos	79
4.4.1.1 Efeito do percentual de MoO_3	81
4.4.1.2 Efeito do tempo de reação	81
4.4.1.3 Efeito da razão molar álcool: óleo.....	82
4.4.2 Composição química dos ésteres metílicos	83
4.4.3 Densidade, Viscosidade e Índice de Acidez	84
4.5 Análise estatística dos dados.....	85
5 Conclusão	92
Referências	93

1 Introdução

A energia é uma fonte primordial para a manutenção do crescimento econômico de qualquer país e os combustíveis fósseis têm contribuído para o atendimento dessa necessidade energética desde a sua descoberta (BATENI; SARAEIAN; ABLE, 2017). O óleo diesel tem sido o principal fornecedor de fortalecimento da economia global. É bem provável que o diesel fóssil atingirá aproximadamente 60% do crescimento de energia, resultando em quase 80% do abastecimento total de energia em 2035 (CHHABRA et al., 2020).

Os problemas ambientais ocasionados pela combustão desses combustíveis, somado ao aumento dos preços e o futuro esgotamento das fontes de energia, como as reservas de petróleo, impulsiona a busca por fontes de energia alternativas, econômicas, sustentáveis, renováveis e eficientes (MATHEW *et al.*, 2021).

O biodiesel é uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis e oferece várias vantagens de diferentes perspectivas, incluindo sustentabilidade, desenvolvimento regional e segurança energética (GARDY et al., 2019; ZHANG et al., 2020). Este combustível é renovável, biodegradável, não-tóxico e pode diminuir ainda mais a dependência do petróleo bruto e a poluição, por ser uma boa escolha como combustível alternativo. Comparado ao diesel, o biodiesel tem percentual maior de oxigênio, ponto de inflamação mais alto, menor volatilidade, é livre de enxofre e tem maior lubricidade (PATTANAIK; JENA; MISRA, 2017).

A partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou animais com metanol ou etanol utilizando catalisadores ácidos ou básicos é obtido o biodiesel (PERMPOOL; GHEEWALA, 2017). Os catalisadores homogêneos, como metóxido de sódio e potássio, apresentam alta eficiência de transesterificação em temperatura brandas, no entanto, esses catalisadores não podem ser recuperados e reutilizados após as reações (PERMPOOL; GHEEWALA, 2017). Em vista disso, a aplicação de catalisadores sólidos ativos e estáveis que possam ser reutilizáveis torna-se o ponto chave para produção de biodiesel.

Frente aos catalisadores homogêneos, os catalisadores de base heterogênea para finalidade industrial, devem possuir vantagens como, por exemplo, ter baixo custo por ser comercializado ou facilmente preparado com preço mais barato, sem volatilidade, sem corrosividade e sem toxicidade, alta atividade à temperatura ambiente, estabilidade química e alta capacidade de reutilização (YANG et al., 2018).

A zeólita H-ZSM-5 é um material microporoso utilizado na catálise heterogênea devido às suas estruturas porosas especiais e propriedades ácidas ajustáveis (WANG et al., 2021b). O desempenho das zeólitas como catalisadores heterogêneos surge, principalmente de sua grande área de superfície específica, altas (hidro) estabilidades térmicas e químicas, seletividade de forma e forte acidez de Brønsted (PAN et al., 2019; PRIMO; GARCIA, 2014). Apesar das vantagens oferecidas pela microporosidade da zeólita, a única presença de microporos não é suficiente para reações envolvendo moléculas reagentes volumosas, pois os microporos das zeólitas restringem a difusão de moléculas grandes, como a transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres de cadeia longa encontrados durante a produção de biodiesel (PAN et al., 2019).

Por outro lado, materiais à base de sílica mesoporosa, como a SBA-15, foram aplicados à catálise heterogênea e a produção de biodiesel devido à sua porosidade bem organizada e direcionada por modelo com áreas de superfície altas, grandes volumes de poro e tamanho de poro adaptável (2 - 50 nm) (SUO et al., 2019). Contudo, devido à ausência de sítios superficiais ativos, a SBA-15 apresenta uma baixa atividade catalítica (BACA et al., 2008; MUTHU KUMARAN et al., 2008; TIMOFEEVA et al., 2007). O desenvolvimento de estruturas híbridas formadas por materiais microporosos (zeólita ZSM-5) e mesoporosos (MCM-41, SBA-15, silicalita-1), combinam os benefícios de acidez que as zeólitas possuem com os canais mesoporosos que facilitam o processo de difusão das moléculas (HU; ZHANG; XIAO, 2018; XUE et al., 2019).

Na catálise heterogênea, o uso de metais, como o molibdênio são bem relevantes, onde o metal é utilizado em pequenas quantidades como fase ativa suportados em estruturas porosa, ou mesmo como catalisador (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Os catalisadores de trióxido de molibdênio (MoO_3) estão associados a processos de redução e oxidação, uma vez que o alto estado de oxidação deste tipo de metal pode possibilitar a sua atuação tanto como sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted-Lowry, e tal característica, teoricamente, permite o uso destes na obtenção de biodiesel. A presença destes sítios ácidos em MoO_3 permite inferir que, teoricamente, a adição destes óxidos metálicos à estrutura de um suporte catalítico promoverá a reação de transesterificação e esterificação (SILVA, 2011).

Consideravelmente, poucos relatos se concentraram no uso de peneiras moleculares micro-mesoporosas como suportes de catalisadores de óxidos metálicos na produção de biodiesel, Diante disso, visando dar continuidade a pesquisas que

fundamentam o uso de catalisadores de MoO_3 utilizando suportes catalíticos micro-mesoporosos na produção de biodiesel, este trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores constituídos por uma estrutura porosa que traz tanto o benefício da forte acidez da zeólita H-ZSM-5 quanto o efeito do diâmetro de poros da SBA-15, onde foram incorporados diferentes percentuais de MoO_3 como fase ativa. O desempenho catalítico dos catalisadores heterogêneos $x\text{-MoO}_3/\text{H-ZSM-5/SBA-15}$ (onde $x = 6, 9$ e 12% em massa) foram investigados a partir de um planejamento fatorial $2^3 + 3 \text{ PtCt}$, onde foram estudados os efeitos de quantidade de MoO_3 no suporte catalítico, tempo de reação e razão molar metanol:óleo de soja visando obter as melhores condições de reação.

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo geral*

Sintetizar o suporte micro-mesoporoso H-ZSM-5/SBA-15 e avaliar os catalisadores com diferentes percentuais de MoO_3 suportados na estrutura micro-mesoporosa H-ZSM-5/SBA-15 na produção de biodiesel e investigar as melhores condições reacionais a partir de um planejamento fatorial $2^3 + 3 \text{ PtCt}$.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Sintetizar e avaliar as propriedades térmicas, cristalinas e texturais das peneiras moleculares, do suporte catalítico H-ZSM-5/SBA-15 e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-ZSM-5/SBA-15}$;
- Especificar os ésteres metílicos obtidos da reação de transesterificação do óleo vegetal através das análises de cromatografia gasosa, densidade e índice de acidez;
- Investigar a influência dos fatores (quantidade de MoO_3 , tempo de reação e razão molar metanol: óleo) na variável resposta (rendimento de ésteres metílicos) e determinar as melhores condições reacionais a partir de um planejamento fatorial $2^3 + 3 \text{ PtCt}$.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biodiesel

O futuro esgotamento das reservas de petróleo bruto, aliado aos problemas de degradação ambiental, o aumento da demanda de petrodiesel, a incerteza no fornecimento e o aumento dos preços do petróleo ocasionaram a busca por fontes alternativas aos combustíveis fósseis (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018; BRIDGES et al., 2015; DE MAN; GERMAN, 2017; NARULA; SUDHAKARA REDDY; PACHAURI, 2017). Um combustível capaz de substituir o combustível fóssil precisa ser mais economicamente viável, ecologicamente correto e produzido em quantidades adequadas para ter um impacto significativo na solução da crise de energia (HILL et al., 2006).

Nessa situação, o biodiesel surge como uma alternativa ao combustível diesel convencional, pois reduz as emissões de gases de efeito estufa, garante a sustentabilidade e protege contra a alta dos preços do petróleo (ADEPOJU, 2020; MATHAN RAJ et al., 2016; MURTA et al., 2021; POURHOSEINI et al., 2021).

Por definição, o biodiesel é um éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa obtido por meio de óleos vegetais ou gorduras animais e álcool com ou sem catalisador (JANAUN; ELLIS, 2010).

O biodiesel é comercialmente misturado em uma proporção específica ao diesel para possibilitar a criação de um combustível mais sustentável capaz de ser usado como combustível alternativo no uso de motores a diesel. A mistura do biodiesel ao diesel de petróleo já foi utilizada em diferentes concentrações sendo designadas como B2, B5 e B10, onde os números representam a porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel comum. O biodiesel puro é denominado B100 (HOEKMAN et al., 2012).

O conselho Nacional de Política (CNPE) manteve o percentual obrigatório de biodiesel no diesel em 10% (B10) para todo o ano de 2022. Pelo cronograma estabelecido na resolução 16/2018 do próprio CNPE, o percentual atual deveria estar em 13%, e subir para 14% em março do ano de 2022, até atingir o 15% em 2023. Entretanto, durante quase todo o ano de 2021 o teor foi reduzido para 10%, por causa da elevação dos preços do biodiesel, que pressionou o valor final do diesel (EPBR, 2022).

Para que seja possível o seu uso comercial, o biodiesel deve seguir algumas especificações de padrões de qualidade. Essas especificações são regidas pelo regulamento técnico da Agência Nacional de Petróleo (ANP) N° 3/2014 que está anexado a Resolução ANP N° 45, DE 25.8.2014, pelas Normas da Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (ASTM D7641) e pelas normas europeias (EN 12214). A Tabela 1 apresenta valores críticos de algumas especificações para que seja possível a comercialização do biodiesel.

Tabela 1 – Padrões de qualidade do biodiesel.

Padrões de qualidade	Limite	Unidade	Método		
			ANP	ASTM D	EN/ ISO
Aspecto	LII	-			
Massa Específica à 20 °C	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$	850 - 900	7148 14 065	1298 4052	3675 12185
Teor de éster	% massa	96,5	15764	-	14103
Índice de Acidez	$\text{mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$	0,50	14448	664	14104
Viscosidade Cinemática à 40 °C	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	3,0 – 6,0	10441	445	3104

Fonte: Regulamento Técnico ANP N° 3/2014.

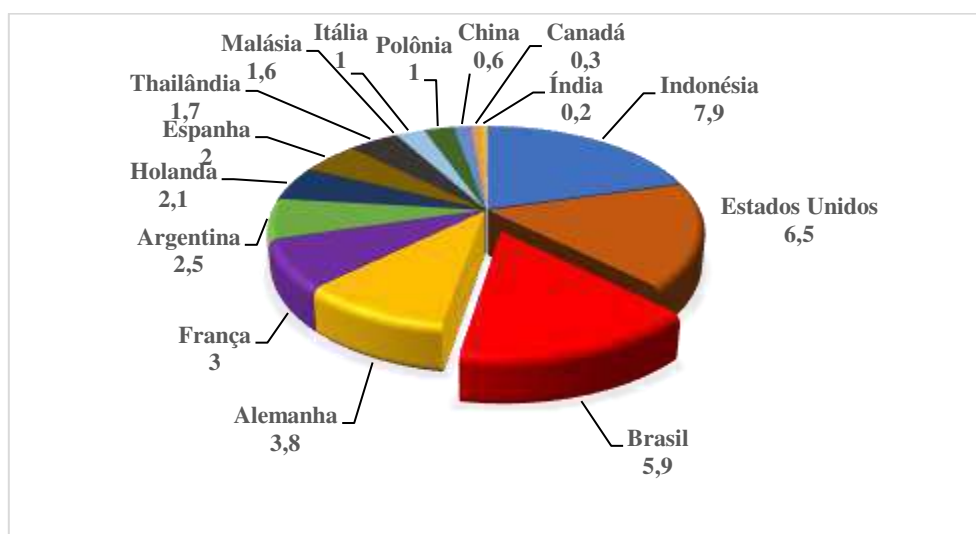
A produção de biodiesel deverá aumentar nos próximos anos devido às suas diversas vantagens com relação à segurança energética, expansão agrícola, economia e redução da poluição. Esse combustível alternativo possui propriedades como calor de combustão e octanagem comparáveis ao diesel, porém, as emissões de CO_2 e enxofre são significativamente menores quando o biodiesel é queimado (MATHEW et al., 2021).

A demanda por biodiesel no Brasil pode ser entendida em função de fatores como o crescimento da procura por diesel e pela fixação do nível legal obrigatório para

a mistura (TIBURCIO, 2011). O biodiesel está atrelado à demanda por óleo diesel e desde quando se tornou obrigatória a mistura desse combustível ao diesel fóssil no Brasil, houve uma evolução do percentual de teor ao longo dos anos, passando de 2% em janeiro de 2008 para 10% até março de 2020, de modo que para cada litro de diesel vendido é obrigatória a adição de 10% de biodiesel (B10) (ANP, 2022).

Em termos de produção global, o Brasil foi classificado entre os maiores produtores de biodiesel do mundo, se destacando com uma produção de 5,9 bilhões de litros produzidos no ano de 2019, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1- Produção global de biodiesel por país em 2019 (produção de biodiesel em bilhões de litros)



Fonte: Adaptado de Amani et al. (2022).

O grande crescimento na produção de biodiesel no Brasil se deu principalmente a partir de políticas internas. No Brasil foi estimulada pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Esse programa objetivou garantir a produção e o uso do biodiesel. Conseqüentemente, esse estímulo também promoveu a diversificação de matéria-prima, inclusão social e o desenvolvimento regional a partir da criação de emprego e renda para pequenos agricultores rurais (DA SILVA CÉSAR et al., 2019).

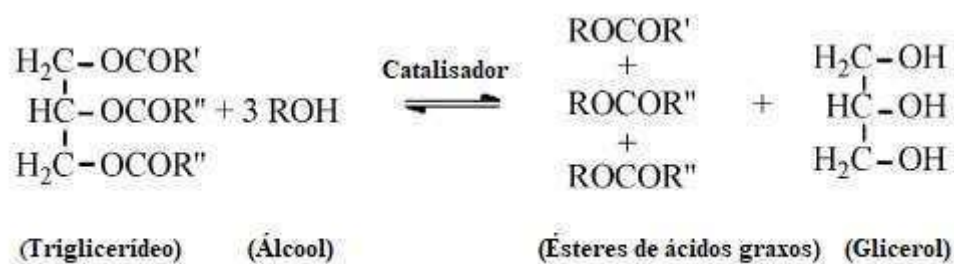
2.1.2 Processo de obtenção do biodiesel

A produção de biodiesel pode ser realizada, principalmente, por quatro metodologias: mistura de óleos, pirólise (craqueamento térmico), microemulsão e transesterificação (MA; HANNA, 1999). Dentre as metodologias citadas, a

transesterificação é o principal método conveniente para produzir biodiesel (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2017), pois é considerada a melhor tecnologia do ponto de vista econômico e que pode ser realizada em condições de baixa pressão e temperatura, possibilitando máximos rendimentos do produto (FUKUDA, 2001).

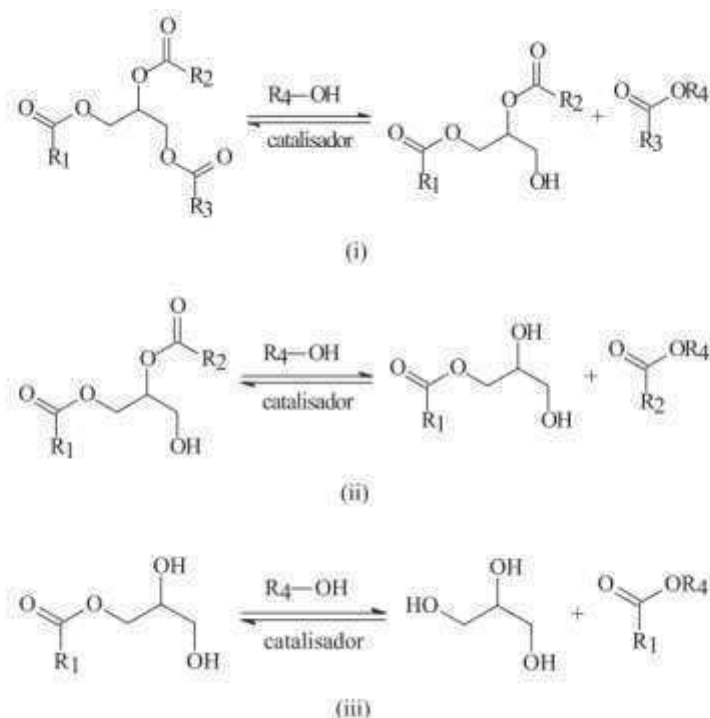
A transesterificação é a reação química que envolve triglicerídeos e álcool na presença de um catalisador para produzir ésteres e glicerol. A Figura 2 apresenta a reação global da transesterificação.

Figura 2 - Reação química global que descreve a transesterificação de triglicerídeos



Fonte: Adaptado de KOH; TINIA (2011).

A transesterificação envolve três reações reversíveis e consecutivas, onde inicialmente ocorre a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida da conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos. Os glicerídeos são convertidos em glicerol, produzindo um éster em cada etapa (KOH; TINIA, 2011). Assim, cada molécula de óleo pode produzir no máximo 3 moléculas de biodiesel. De forma estequiométrica, para uma reação de transesterificação, são necessários pelo menos três moles de álcool para cada um mol de óleo vegetal (KHAN et al., 2022). As etapas intermediárias da reação de transesterificação estão mostradas na Figura 3.

Figura 3 - Etapas consecutivas da reação de transesterificação

Fonte: Suarez et al. (2007).

O biodiesel pode ser preparado a partir de diferentes óleos vegetais, tais como a canola, caroço de algodão, palma, amendoim, soja e girassol, entre outras variedades de óleos menos comuns (KAFUKU; MBARAWA, 2010). No Brasil, diante das possibilidades de diversificação de matérias-primas, o biodiesel pode ser produzido a partir de gordura animal, óleo residual de fritura e óleos derivados de várias culturas (DA SILVA CÉSAR et al., 2019). Apesar de haver alto potencial no Brasil para diversificação de matérias-primas oleaginosas, a soja ainda compõe a maior parte das matérias-primas que alimentam a cadeia produtiva do biodiesel. Mediante isso, existe uma dificuldade em trabalhar com quaisquer outros projetos de diversificação de oleaginosas devido ao cultivo de soja já estar bem consolidado (REPÓRTER BRASIL, 2010).

Esse direcionamento para utilização de uma única cultura para produzir biodiesel decorre do alto nível tecnológico e do fato da soja ser produzida em grande parte do território brasileiro, como Centro-Oeste e Sul, estendendo-se também para o Nordeste (BUAINAIN; BATALHA, 2007; ZONIN; ANTUNES; PINTO LEIS, 2014). Nesse aspecto, o uso do óleo de soja na produção de biodiesel no Brasil possui várias vantagens em relação a outras oleaginosas por ter uma cadeia produtiva nacional mais bem organizada (DURÃES, 2009), além de atender a demanda de biodiesel no país e ter

os preços mais competitivos em relação a outras matérias-primas (STATTMAN; HOSPES; MOL, 2013; STATTMAN; MOL, 2014).

Em relação aos materiais alcoólicos que podem ser utilizados no processo de transesterificação estão inclusos: o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Dentre eles, o metanol e o etanol são os mais usados no processo. O metanol é especialmente usado por ser economicamente mais viável devido ao seu baixo custo e por ter vantagens físicas e químicas (LEUNG; WU; LEUNG, 2010), pois consiste na cadeia mais curta do álcool e é um composto polar (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; MAZAHERI, 2013).

2.1.3 Transesterificação por catálise homogênea

A reação de transesterificação é um processo químico realizado na presença de catalisadores. Um catalisador é uma substância química ou biológica capaz de elevar a taxa de reação química sem ser consumida no processo (TALHA; SULAIMAN, 2016).

A transesterificação via catálise homogênea é a metodologia mais utilizada comercialmente na obtenção de biodiesel. Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos ou alcalinos (básicos), como NaOH, KOH, HCl, H₂SO₄ e HNO₃ (HASNI et al., 2017).

O biodiesel é bastante produzido por catálise alcalina por causa do alto rendimento, menor corrosão dos equipamentos usados na reação e a rápida taxa de reação que esses catalisadores possibilitam. A principal desvantagem deste catalisador é a reação indesejável entre os ácidos graxos livres (AGL) e o catalisador alcalino, que resulta na formação de sabão, inibe o processo de separação e diminui o rendimento do biodiesel (GANESAN et al., 2019).

A transesterificação por catálise homogênea ácida e básica decompõe os triglicerídeos em três etapas: 1) produção de um tetraédrico intermediário instável; 2) quebra tetraédrica em íon diglicerídeo e éster de ácido graxo; e 3) transferência de prótons, que leva à recuperação do catalisador. Cada etapa é repetida para cada cepa de ácido graxo e, finalmente, glicerol e três ésteres de ácidos graxos serão formados (YANG et al., 2021).

Em termos de comparação da transesterificação básica e ácida, os catalisadores básicos podem ser usados a baixa temperatura e pressão, com baixa concentração de

catalisador (0,5% em peso), tempos reacionais mais curtos (30 minutos), e são mais adequados para baixos ácidos graxos livres, enquanto os catalisadores homogêneos ácidos são mais econômicos devido à matéria-prima de óleo de baixo teor e baixo custo com teor de ácidos graxos excepcionalmente alto (MANSIR et al., 2017).

Apesar desses catalisadores possuírem algumas vantagens, algumas dificuldades podem ser encontradas ao aplica-los na produção de biodiesel. No caso dos catalisadores homogêneos alcalinos, além de uma quantidade grande de ácidos graxos livres (AGL) resultar na formação de sabão, a recuperação do glicerol é difícil e as águas residuais alcalinas requerem tratamento (MANSIR et al., 2017). Enquanto isso, a aplicação de catalisadores homogêneos ácidos na transesterificação torna a reação mais lenta (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006) e exige alta proporção molar óleo/álcool e alta concentração do catalisador homogêneo ácido (FOOD; DUNFORD, 2008).

2.1.4 Transesterificação por catálise heterogênea

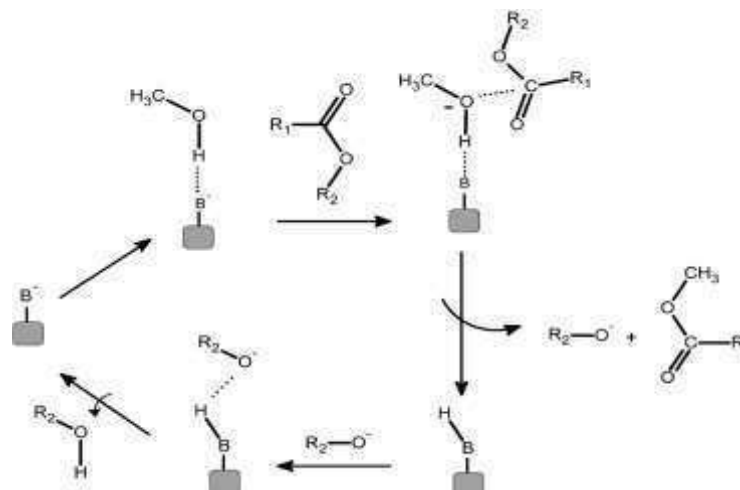
Os catalisadores heterogêneos têm sido estudados para aplicação no processo de transesterificação com o intuito de minimizar os problemas gerados pela catálise homogênea.

Na catálise heterogênea, os catalisadores atuam em uma fase diferente dos reagentes, o que faz com que o processo de separação se torne mais fácil em relação aos catalisadores homogêneos. Esse método de transesterificação não produz sabão, abrange condições de temperaturas de reação altas (70 – 200 °C) e elimina diversos processos de lavagem/recuperação de biodiesel/catalisador (AMANI et al., 2022). Os catalisadores heterogêneos podem ser regenerados e reutilizados no processo e a sua utilização tem menor risco de vazamento de material perigoso e menor produção de águas residuais tóxicas (ZHANG et al., 2018).

Os catalisadores heterogêneos podem ser básicos ou ácidos. A literatura confirma que catalisadores heterogêneos básicos possuem quase a mesma atividade que seus equivalentes homogêneos. Murguía-Ortiz et al. (2021) relataram uma conversão de biodiesel de 95,4% que foi obtida para uma proporção molar entre álcool e óleo de 12:1 utilizando o catalisador heterogêneo básico Na-CaO/MgO. Na Figura 4 pode ser observada o mecanismo da reação de transesterificação heterogênea alcalina. Essa

interação ocorre entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool, onde “B” corresponde ao sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são os radicais.

Figura 4 - Mecanismo de reação de transesterificação via catálise heterogênea básica de Lewis



Fonte: Cordeiro et al. (2011).

Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO et al., 2011).

Os catalisadores heterogêneos ácidos também têm sido usados em escala comercial, apesar de ter menor atividade catalítica possuem sítios ácidos com diferentes forças em comparação com catalisadores ácidos homogêneos. Esses catalisadores são bem menos corrosivos e tóxicos, indiferentes à concentração de AGL e mais fáceis de separar do biodiesel (MARDHIAH et al., 2017). A literatura apresenta altas conversões de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.

Xie e Zhao (2014) sintetizaram um catalisador sólido CaO-MoO₃-SBA-15 e testaram na reação de transesterificação, onde foi investigado o efeito da razão molar metanol:óleo, tempo de reação, carga de catalisador e estabilidade do catalisador. Uma conversão de biodiesel de 83,2% foi alcançada usando uma proporção molar metanol:óleo de soja de 50:1 após 50 h de reação, 6% de catalisador em massa e temperatura de 65 °C.

2.1.5 Parâmetros que influenciam na reação de transesterificação

Vários fatores podem influenciar fortemente na reação de transesterificação. Dentre esses fatores, a concentração de catalisador, a razão molar álcool/óleo, a temperatura, o tempo de reação e a agitação são as principais variáveis que afetam no rendimento de ésteres.

A concentração de catalisador é um dos parâmetros mais influentes na produção de biodiesel. Uma concentração mais baixa de catalisador, geralmente produz uma menor quantidade de biodiesel. Uma das causas para o baixo rendimento é que menor quantidade de catalisador implica em menor área de contato ativa para que ocorra a reação (KORKUT; BAYRAMOGLU, 2018; TAN et al., 2015). A maioria das literaturas que se concentram no estudo catalítico inclui a concentração de catalisador como parâmetro experimental a ser investigado (KIRUBAKARAN; ARUL MOZHI SELVAN, 2018; MATHEW et al., 2021; NIJU; MEERA SHERIFFA BEGUM; ANANTHARAMAN, 2016).

A razão molar de álcool e óleo usado na reação também afeta o rendimento de ésteres. Esse é um dos fatores críticos porque afeta a conversão e influencia diretamente com os custos de produção. No processo de transesterificação, o aumento da proporção álcool/óleo também aumenta a pureza e o rendimento do biodiesel, mas é até certa concentração de álcool que dá rendimento do biodiesel (MATHEW et al., 2021). Catalisadores ácidos geralmente requerem uma proporção maior de álcool e óleo em comparação com o catalisador básico. A literatura confirma proporções de óleo para metanol de 1:15 são requeridas quando a reação utiliza catalisadores ácidos, enquanto o catalisador básico requer proporção molar de 1:6. Outras razões molares com proporções bem mais altas também são estudadas na literatura (MIAO; WU, 2006; XIE; ZHAO, 2014).

A temperatura é outro fator que influencia fortemente o rendimento de ésteres e a taxa de reação. O rendimento do biodiesel aumenta conforme a temperatura da reação aumenta porque elevadas temperaturas levam à redução da viscosidade do óleo. No entanto, verificou-se também que se a temperatura for aumentada além da faixa desejável, o rendimento do biodiesel reduz (KUSDIANA; SAKA, 2001). A literatura relata que temperaturas mais baixas são melhores empregadas em reações catalíticas homogêneas (GHADGE; RAHEMAN, 2005; SHARMA; SINGH, 2010), enquanto que

temperaturas mais altas são aplicadas em reações heterogêneas (SAMART et al., 2019; FIGUEIREDO et al., 2022).

O tempo reacional também é considerado importante na produção de biodiesel. Em geral, o rendimento do biodiesel aumenta com o tempo de reação, mas o tempo de reação ideal para uma transesterificação depende do tipo de matéria-prima e concentração de catalisador usado na reação (SALAM; VELASQUEZ-ORTA; HARVEY, 2016). A partir da literatura de Mata et al. (2011) e Zhu et al. (2006) foi observado que o tempo ideal de reação para catalisadores básicos e ácidos geralmente está na faixa de 1-2 h.

A agitação é obrigatória para a reação de transesterificação, pois sua velocidade tem um papel importante na formação do produto final. Quando a velocidade de agitação é muito alta pode haver formação de sabão e quando a velocidade é muito baixa pode causar menor formação de produto. Desse modo, a velocidade de agitação também precisa ser escolhida com muito cuidado (MATHEW et al., 2021).

2.2 Peneiras moleculares

Peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida que têm capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. Os materiais porosos são encontrados de forma abundante na natureza. Desde sua descoberta, as propriedades desses materiais têm sido copiadas e melhoradas em laboratório, para aplicação em processos já estabelecidos ou para o uso destes materiais em processos totalmente novos (ARTUR J. SANTOS MASCARENHAS, 2001).

De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), materiais porosos podem ser classificados em três principais categorias, dependendo do tamanho do diâmetro de poros, podem ser classificados em micro ($d < 2$ nm), meso (2 nm $< d < 50$ nm), e macroporos ($d > 50$ nm) (SOLER-ILLIA et al., 2002).

As zeólitas constituem por si só uma das mais importantes famílias de sólidos microporosos cristalinos e possui um papel importante na catálise heterogênea, podendo ser usadas como catalisadores ou suportes catalíticos em numerosos processos industriais, a exemplo da petroquímica e química fina (GIANETTO, 1990).

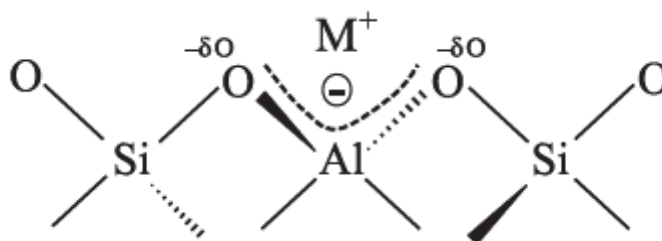
As peneiras moleculares mesoporosas desde quando foram descobertas em 1992 tiveram um enorme impacto em diferentes áreas, como catálise, adsorção, óptica e eletrônica e foram designadas como a família M41S (SOLER-ILLIA *et al.*, 2002).

2.2.1 Zeólitas

O termo “zeólita” foi utilizada inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível de água. Essa última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva das palavras gregas *zeo*: que ebule, e *lythos*: pedra (GIANETTO, 1990).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos. A estrutura cristalina destes materiais é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , onde T representa os átomos de silício ou alumínio, unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura, as quais podem ser neutralizadas por cátions de compensação. Esses cátions, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades da estrutura desses materiais. O tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas possuam elevada área superficial e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores que a dimensão de seus poros, propriedade essa que originou o termo peneira molecular (MARTINS; CARDOSO, 2006). A Figura 5 mostra a estrutura básica de uma zeólita com cátion (M^+) como átomo compensador de carga.

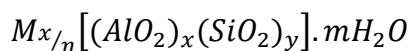
Figura 5 - Unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.



Fonte: Martins e Cardoso (2006).

A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a formação de redes tridimensionais bem diversificadas, que geram sistemas porosos particulares e tornam as zeólitas interessantes em processos de purificação, adsorção e catálise (FLANIGEN, 2001).

A fórmula química das zeólitas é baseada na célula unitária cristalográfica representada por:



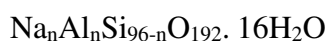
em que M é um cátion de valência n, m é o número de moléculas de água e a soma de x e y indica o número de tetraedros por célula unitária (GIANETTO, 1990).

As características ácidas das zeólitas estão relacionadas a dois tipos de sítios: a átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, onde a carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Brönsted e, átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede, originando acidez de Lewis (MARTINS; CARDOSO, 2006).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve as várias características peculiares que esses materiais possuem. São elas: (i) altas áreas superficiais e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

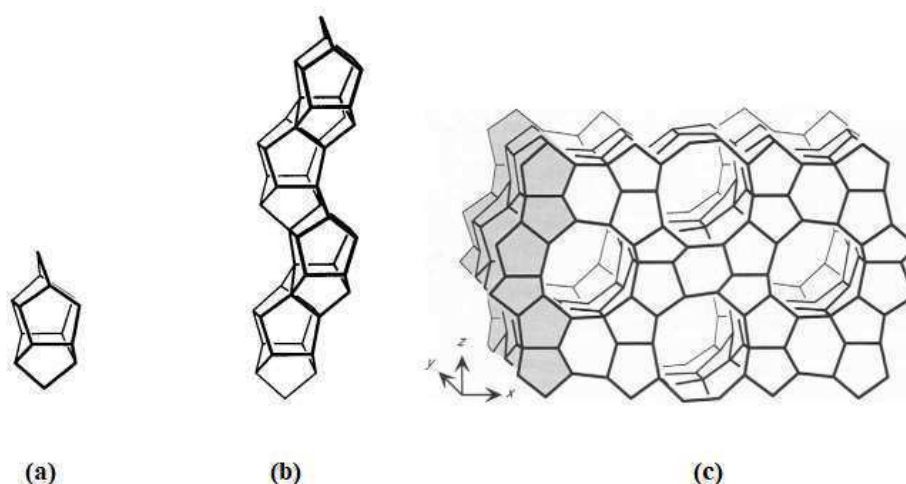
2.2.1.1 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil - Five*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em unidade de angström) faz parte da família pentasil e é caracterizada por uma alta porcentagem de silício (Si/Al>15) (FOLETTTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000). Essas zeólitas apresentam a seguinte fórmula empírica por célula unitária:



Conforme apresenta a Figura 6, a estrutura da zeólita ZSM-5 forma-se a partir de unidades compostas por 8 anéis de 5 tetraedros (Figura 6a). Por meio da combinação dessas unidades formam-se cadeias (Figura 6b), as quais ao combinar-se geram lâminas características da zeólita pentasil (Figura 6c). As combinações dessas lâminas originam a estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 (GIANETTO, 1990).

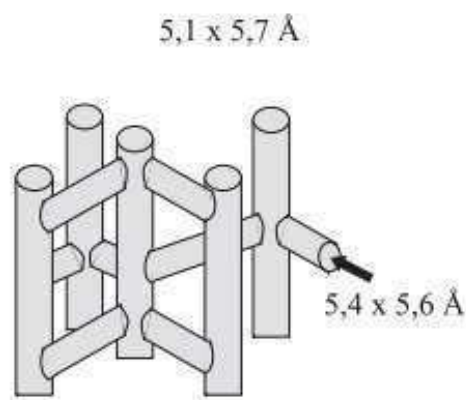
Figura 6 - Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5



Fonte: Adaptada de Mccusker e Baerlocher (2001).

Essa estrutura resultante tridimensional possui simetria ortorrômbica e é constituída pela combinação dessas lâminas, que se conectam por um centro de inversão. Dependendo da razão Si/Al, os parâmetros de célula unitária poderão apresentar os seguintes valores: $a = 20.10 - 20.07 \text{ \AA}$, $b = 19.90 - 19.86 \text{ \AA}$ e $c = 13.40 - 13.36 \text{ \AA}$ (GIANETTO, 1990).

A estrutura de poros da ZSM-5 compreende dois sistemas de canais interconectados, sendo o primeiro constituído de canais sinusoidais com abertura de aproximadamente $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ paralelo à direção $[100]$ e o segundo perpendicular a este, que são canais retos com abertura de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ paralelo à direção $[010]$ (GONÇALVES, 2006). A Figura 7 apresenta o sistema de poros da ZSM-5.

Figura 7 - Sistema de poros da zeólita ZSM-5

Fonte: Adaptado de Pergher et al. (2005).

As principais características dessa zeólita são a alta resistência térmica, o tamanho de poros e a forte acidez. A superfície gerada pelos canais internos é bem maior que a superfície externa, isso faz com que os sítios ativos em sua maioria estejam localizados nos microporos. A razão entre a superfície interna e a externa afeta a atividade e a seletividade da zeólita quando utilizada como catalisador, pois essa diferença entre as superfícies interna e externa dificulta a passagem de moléculas volumosas para dentro dos poros (GERVASINI, 1999).

No geral, a zeólita ZSM-5 é sintetizada em um sistema hidrotérmico contendo uma fonte de alumina, uma fonte de sílica e um composto orgânico que atue como direcionador de estrutura (FOUAD et al., 2006).

Direcionadores de estrutura são incluídos na síntese da zeólita ZSM-5 em busca de uma maior estabilidade estrutural e uma partícula bem definida, além de conduzir a cristalização (SANG et al., 2004). Diversos compostos podem ser utilizados como direcionadores de estrutura, podendo ser orgânicos, inorgânicos, carregados ou neutros (SALBEGO, 2014).

Outras variáveis essenciais no processo da síntese da ZSM-5 é o tempo e a temperatura de cristalização, pois quanto maior o tempo de reação, ocorre um avanço da cristalização, já que há um aumento na nucleação e crescimento dos cristais. Já uma temperatura muito baixa pode não ser suficiente para formação dos cristais e uma temperatura alta pode levar a recristalização (GERVASINI, 1999).

O método mais comum utilizado na síntese da ZSM-5 é o método hidrotérmico do gel de síntese. Esse método consiste na mistura dos reagentes de partida que

posteriormente são colocados em recipientes de teflon que são armazenados em autoclaves de aço inoxidável para suportar altas temperatura e pressões autógenas. Após a síntese, a zeólita está em sua forma sódica Na-ZSM-5, não apresentando propriedades ácidas para reações catalíticas, para que sua forma ácida seja obtida (H-ZSM-5) é necessário passar por uma troca iônica (SALBEGO, 2014).

A troca iônica é uma propriedade interessante das zeólitas, pois essas estruturas de aluminossilicatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível incorporar espécies catiônicas de metais redox por um simples processo (ARENDS et al., 1997). Esse processo pode ser com soluções de sais de amônio em excesso, como o cloreto de amônio, o qual resulta na forma $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. Com isso, o composto é submetido a etapa de calcinação para que se obtenha a forma ácida. A zeólita ZSM-5 apresenta elevada razão $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ e isso influencia diretamente na capacidade de troca iônica, pois quanto maior for a quantidade de alumínio presente na estrutura, maior será o número de cátions compensadores de carga (Na^+ , por exemplo) (SALBEGO, 2014).

A zeólita ZSM-5 tem vastas aplicações na catálise heterogênea por apresentar excelente desempenho catalítico devido à sua forte acidez e arranjo regular das estruturas cristalina (MENG; XIAO, 2014). Apesar disso, a ZSM-5 sofre com a restrição da difusão e transferência de massa em alguns tipos de reações catalíticas, devido a sua microporosidade, o que resulta em dificuldades para algumas moléculas volumosas acessarem os sítios ativos ácidos.

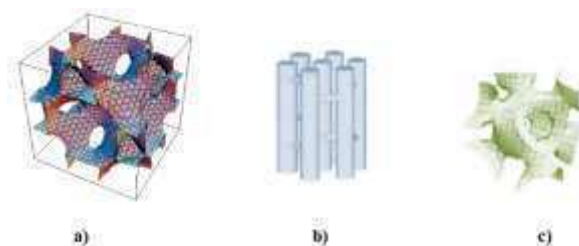
Zang et al. (2020) relataram a síntese de uma zeólita HZSM-5 hierárquica com presença de micro-mesoporosidade, onde exibiu forte acidez como na HZSM-5 convencional. Com esta estrutura, a acessibilidade dos sítios ácidos de Brønsted foi aumentada de 6,5 para 64,3% em relação a HZSM-5 convencional, e conseqüentemente melhorou o desempenho no craqueamento catalítico do polietileno de baixa densidade. Com isso, a temperatura de decomposição no craqueamento foi reduzida e ainda foi verificado que a H-ZSM-5 sintetizada mostrou boa capacidade de reutilização e estabilidade catalítica.

2.2.2 Peneira Molecular SBA-15

Os materiais do tipo SBA (*Santa Barbara Amorphous*) constituem uma família de peneiras moleculares mesoporosas a base de sílica, com estrutura de poros altamente ordenada e possui grande estabilidade térmica e hidrotérmica (ZHAO *et al.*, 1998 a, b).

Uma grande variedade de SBA tem sido relatada na literatura, como a SBA-1 (cúbica), SBA-11 (cúbica), SBA-12 (3D hexagonal), SBA-14 (lamelar), SBA-15 (2D hexagonal) e SBA-16 (gaiola cúbica estrutural). A peneira molecular SBA-15 atraiu muita atenção por causa de suas características desejáveis e por isso tem sido a estrutura mais estudada da família SBA (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009). A Figura 8 apresenta alguns tipos de estrutura da família SBA.

Figura 8 - Diferentes tipos de estrutura da família SBA: a) SBA-12, B) SBA-15, C) SBA-16

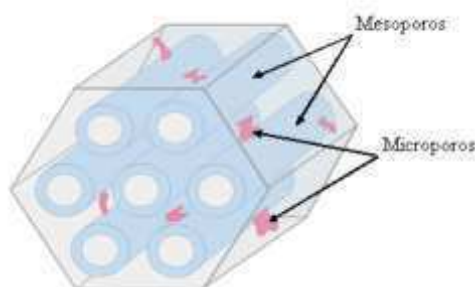


Fonte: a) Sakamoto *et al.* (2002); b), c) Adaptado de Savic *et al.* (2018).

Zhao *et al.* (1998b) confirmaram a síntese de um material chamado SBA-15 que possui estrutura hexagonal bem organizada, apresentando canais com mesoporos de até 300 Å (30 nm), onde utilizaram como agente direcionador de estrutura o copolímero tribloco (Pluronic) poli (óxido de etileno) – poli (óxido de propileno) – poli (óxido de etileno), P123 (EO₂₀-PO₇₀- EO₂₀). Além disso, o agente direcionador de estrutura (P123) empregado para a síntese do suporte SBA-15 é de baixo custo, biodegradável e não tóxico por natureza.

A peneira molecular mesoporosa SBA-15 é uma classe de silicato que possui características desejáveis como poros tubulares uniformes, geometria hexagonal bem ordenada composta por microporos e mesoporos como pode ser vista na Figura 9, além de ter elevada estabilidade hidrotérmica e alta área superficial. Possui espessura de parede e diâmetro de poro maior em relação a outros materiais mesoporosos, como a MCM-41. A microporosidade na estrutura melhora a estabilidade hidrotérmica desse material (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

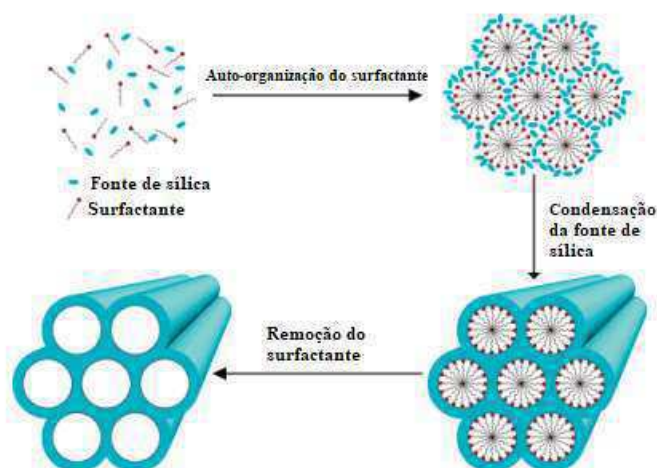
Figura 9 – Estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15



Fonte: Luz Junior (2010).

Além da presença do copolímero, outra condição de síntese requerida é o pH ácido, aproximadamente 1. Essa condição é responsável por produzir uma estrutura altamente ordenada, com paredes grossas e uniformes e que conferem maior estabilidade hidrotérmica ao material. O tipo de ácido mais comumente utilizado nas sínteses é o HCl, que pode ser usado na forma concentrada (37%) ou na forma diluída, sendo que o uso de altas concentrações de ácido tem pouco efeito sobre a estrutura micelar, mas pode elevar a degradação do precursor orgânico (SCHWANKE *et al.*, 2016).

Depois que a estrutura micelar é formada, acrescenta-se a fonte de sílica, que é hidrolisada no meio fortemente ácido que passa a interagir com as micelas do direcionador estrutural e condensa-se sobre as mesmas. O gel formado passa por um processo de tratamento hidrotérmico, durante o qual, observa-se uma intensificação da condensação das espécies de sílica sobre a estrutura micelar do direcionador formando uma estrutura hexagonal de íons de silicato-surfactante, a qual dá origem a mesoestrutura da peneira molecular SBA-15 (ZHAO *et al.*, 1998a). A forma e a curvatura dos poros se dão após a decomposição térmica do copolímero de blocos realizada na etapa de calcinação do material. Os microporos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 originam-se após a decomposição da parte do óxido de polietileno (PEO) do copolímero enquanto a mesoporosidade é decorrente da decomposição da parte do óxido polipropileno (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009). A Figura 10 apresenta o mecanismo de síntese típico de materiais mesoporosos.

Figura 10 – Mecanismo de síntese da SBA-15

Fonte: Adaptado de Hatton et al. (2005).

A SBA-15 tem muitas propriedades desejáveis que a torna um suporte interessante de ser utilizado na catálise heterogênea. Contudo, esse tipo de material é formado por sílica que é um material inerte. Devido à sua falta de sítios ácidos ativos, diversos trabalhos tem sido desenvolvidos com a finalidade de adicionar íons metálicos tanto na matriz da sílica quanto na superfície (SASIDHARAN et al., 2009). Ressler et al. (2008) investigaram o desempenho catalítico do óxido de molibdênio suportado na SBA-15 para oxidação seletiva de propeno e observaram que o MoO_3 suportado na peneira molecular SBA-15 foi ativo e seletivo do que utilizando apenas o MoO_3 .

2.2.3 Materiais micro-mesoporosos

A aplicação das zeólitas é limitada pela difusão de moléculas volumosas dentro dos microporos; enquanto que a peneira molecular SBA-15 é limitada pela inexistência de sítios ácidos nas paredes da sílica, como mencionado anteriormente. A partir disso, a preparação de materiais com sistemas combinados de microporos e mesoporos, que tragam os benefícios das zeólitas e das peneiras moleculares mesoporosas têm sido abordadas na literatura. O interesse por esses sólidos foi aumentando desde a sua criação em 2000. Desde então, diversos trabalhos têm sido relatados.

Os materiais com estruturas biporosas têm despertado atenção considerável para a química fina e indústria petroquímica, principalmente a sua acidez, estabilidade

térmica e hidrotérmica (JIANG et al., 2012). Ambos materiais possuem tanto benefícios, como também algumas desvantagens.

Para as zeólitas microporosas podem-se citar uma série de vantagens como: substituição isomórfica, estrutura cristalina bem definida, sítios ativos moderados a forte, alta atividade e especificidade catalítica e aplicações industriais bem consolidadas (NOTARI, 1996) e também, algumas desvantagens como: diâmetro de poros máximo em torno de 0,75 nm, restringindo sua aplicação a reações que envolvem moléculas de pequeno diâmetro cinético; alta resistência à transferência de massa e sua síntese se realiza a altas temperaturas (ČEJKA, 2005).

De maneira análoga pode-se listar os benefícios das peneiras moleculares mesoporosas que são: substituição isomórfica; diâmetro de poros ajustável (>1,5nm), grande volume de poros e área superficial específica; síntese em temperaturas moderadas e baixa resistência à transferência de massa. Algumas desvantagens são: baixa atividade e especificidade catalítica; sítios catalíticos de força fraca ou moderada; baixa estabilidade térmica e hidrotérmica; estabilidade estrutural dependendo do método de síntese (NOTARI, 1996).

Para contornar essas restrições e aproveitar as vantagens que cada material possui seria dispor de um material que possua as características de ambos os materiais e que seja constituído por uma fase cristalina micro-mesoestruturada (GONÇALVES, 2006).

Prajapati et al. (2022) prepararam um catalisador H-ZSM-5/SBA-15 e sua atividade foi avaliada na conversão de álcool furfurílico em levulinato de etila através da alcoólise em fase líquida. A atividade do catalisador H-ZSM-5/SBA-15 foi comparado com o desempenho catalítico da H-ZSM-5, da H-ZSM-5 dessilicada e o meso-HZSM-5. Como resultado, o catalisador H-ZSM-5/SBA-15 foi considerado altamente seletivo. Um alto rendimento de levulinato de etila (89%) foi alcançado sob condições de reação otimizadas, ou seja, temperatura 110 °C, tempo de reação 5 h, dosagens de catalisador de 0,8 g e concentração de álcool furfurílico de 0,5 M. O catalisador recuperado através da separação e calcinação foi reutilizado quatro vezes e considerado razoavelmente bom com 48% de rendimento de levulinato de etila.

2.3 Incorporação de metais em suportes porosos

As formas de incorporação de metais são basicamente realizadas por síntese direta durante a preparação do material e pós-síntese (SCHWANKE *et al.*, 2016).

O método de impregnação ou pós síntese é o método convencional utilizado para a preparação de catalisadores suportados e é provável que seja um dos mais utilizados para incorporar diferentes tipos de fases ativas (ARAÚJO, 2013). O método de impregnação parte basicamente de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor sobre o suporte, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, de maneira que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável (SCHMAL, 2011).

O suporte a ser utilizado pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. A técnica de impregnação pode ser feita por via seca ou via úmida. Na impregnação seca utiliza-se uma solução para preenchimento dos poros, conhecendo-se previamente o volume dos mesmos. Já na técnica de impregnação por via úmida, quando o suporte é um material pulverizado (pó), o volume necessário é significativamente maior que o volume dos poros (SCHMAL, 2011).

2.4 Catalisadores de molibdênio suportados em peneiras moleculares

Dentre os materiais de transição existentes, o molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B da classificação periódica e é caracterizado pela distribuição eletrônica $[\text{Kr}]4d^55s^1$. Seus estados de oxidação vão de II a VI, sendo o mais estável o VI. Na catálise heterogênea, o uso de materiais contendo molibdênio são bem relevantes, onde o metal é utilizado em pequenas quantidades como catalisador, ou mesmo como componente deste (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Embora os catalisadores de Mo estejam associados a processos de oxidação e redução, a literatura mostra que o alto estado de oxidação desse metal possibilita sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítio ácido de Brønsted. O aumento na quantidade de molibdênio depositado sobre o suporte catalítico pode contribuir para uma maior acidez de Brønsted (KITANO *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2011).

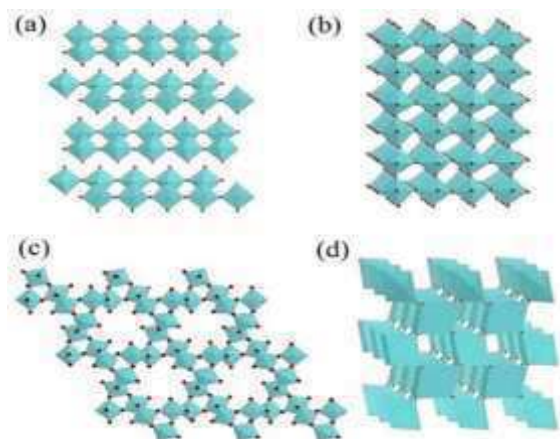
O molibdênio pode formar vários tipos de óxido, ou seja, dióxido de molibdênio (MoO_2), trióxido de molibdênio (MoO_3), óxido de molibdênio (Mo_2O_3) e monóxido de

molibdênio (MoO). Os materiais MoO₂ e MoO₃ são os óxidos de molibdênio mais encontrados devido aos seus compostos mais estáveis com estados de oxidação mais elevados (ŠUSTEK et al., 2015).

O MoO₃ tem apresentado características únicas e especiais devido às suas diferentes propriedades estruturais, sendo bastante adequado para uso em várias aplicações, inclusive em catalisadores (LI et al., 2020). O MoO₃ é um tipo de óxido de metal de transição com várias fases e pode ser encontrado em três estruturas básicas: fase ortorrômbica (α -MoO₃), hexagonal (h-MoO₃) e monoclínica (β -MoO₃) (HAN et al., 2018; NAGYNÉ-KOVÁCS et al., 2020). A fase ortorrômbica (α -MoO₃) apresenta estabilidade térmica, enquanto β -MoO₃ e h-MoO₃ com respectivas estruturas monoclinicas e hexagonais apresentam menor estabilidade (XIE et al., 2020).

A Figura 11 apresenta as estruturas atômicas para diferentes fases de MoO₃.

Figura 11- Estruturas atômicas de diferentes fases cristalinas de MoO₃ (a) α -MoO₃, (b) β -MoO₃, (c) h-MoO₃, (d) MoO₂. A esfera vermelha indica o átomo de oxigênio



Fonte: Ren et al. (2018).

O trióxido de molibdênio (MoO₃) tem sido bastante utilizado em suportes porosos e aplicado nas reações de transesterificação para produção de biodiesel. A literatura demonstra altas conversões de biodiesel.

Mohebbi et al. (2020) sintetizaram um nano catalisador B-ZSM-5 impregnado com MoO₃ e aplicaram na reação de esterificação para obtenção de biodiesel. Para isso, impregnaram o MoO₃ com vários percentuais (x = 5, 15, 25 e 35 %). Diferentes condições de reação, como temperatura, concentração de catalisador e razão óleo/ álcool foram avaliadas. Os resultados confirmaram que o catalisador impregnado com 25% de MoO₃, razão molar álcool/óleo de 20:1 e temperatura de 160 °C obteve a melhor

conversão de biodiesel (98%). Além disso, o catalisador impregnado com MoO_3 foi reutilizado na reação em uma sequência de cinco ciclos, confirmando o potencial deste catalisador na reação de biodiesel.

PINTO et al. (2019) avaliaram a influência da temperatura de calcinação para o MoO_3 e posteriormente aplicaram o MoO_3 na reação de transesterificação. Os sais de molibdênio foram ativados por calcinação em diferentes temperaturas (200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C). O catalisador calcinado a 600 °C apresentou melhor atividade catalítica. As condições operacionais da reação foram: 150 °C, tempo de reação de 1 h, razão metanol: óleo de 45:1 e 0,5% de catalisador na reação. Os resultados demonstraram conversões de 90% em ésteres metílicos.

Cardoso et al. (2022) sintetizaram catalisadores Mo-KIT-6 obtidos por síntese hidrotérmica direta usando diferentes razões molares Si/Mo (10, 20, 30). Os catalisadores foram avaliados na produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de soja com metanol. Um planejamento fatorial 2^2+3 pontos centrais foi usado para avaliar a influência das relações álcool/óleo e Si/Mo no rendimento do biodiesel. A análise estatística ANOVA mostrou que a razão molar Si/Mo foi a variável mais significativa. O planejamento fatorial mostrou que as condições ótimas para maximizar o rendimento do biodiesel foram quando utilizou o catalisador 10_Mo-KIT-6 e uma relação álcool/óleo de 20/1 a 150 °C por 3 h. No entanto, usando o catalisador 20_Mo-KIT-6 com uma razão álcool: óleo de 15: 1 o rendimento do biodiesel estava próximo do máximo, tendo a vantagem de utilizar uma quantidade menor de metanol, o que significa que a separação do álcool não reagido consumiria menos energia.

2.5 Planejamento Experimental

A necessidade crescente de otimizar produtos e processos, reduzindo custos e tempo e maximizando rendimentos, produtividade e qualidade de produtos, conduziram profissionais de diferentes formações a buscarem métodos sistemáticos de planejamento de experimentos (RODRIGUES & IEMMA, 2014). As técnicas de análise de planejamento de experimentos são usadas para melhorar as características de qualidade de produtos ou processos de fabricação, diminuir o número de testes e otimizar o uso de recursos de uma empresa (MONTGOMERY, 2017).

O planejamento fatorial torna-se o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO et al., 1996). Este tipo de planejamento normalmente é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores e “ b ” o número de níveis escolhidos. O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k) (NEVES; SCHVARTZMAN; JORDÃO, 2002).

Existem diversas vantagens na utilização do planejamento fatorial, dentre elas pode-se destacar: a redução do número de ensaios sem comprometer a qualidade de informação, estudo simultâneo de muitas variáveis, separando seus efeitos, determinação da confiabilidade dos resultados, seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios, a representação do processo avaliado através de expressões matemáticas e a elaboração de conclusões por meio de resultados qualitativos (BUTTON, 2005).

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos. O objetivo dessa análise é investigar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema (SILVA, 2019). A Tabela 2 apresenta a saída do software Minitab 17.0® para ANOVA (Análise de Variância).

Tabela 2 – Análise de Variância (ANOVA)

Fonte de Variação	G.l	Soma	Quadrado	Valor p¹ ou 2
		Quadrática	Médio	
Regressão (Linear/ quadrático/ interação)	p-1	SQreg	SQreg/p-1	-
Resíduo	n-m	SQr	SQr/n-m	
Falta de ajuste	m-p	SQfaj	SQfaj/m-p	-
Erro Puro	n-m	SQep	SQep/n-m	
Total	n-1	SQt	SQt/n-1	
R²	R²Max	R		

Legenda= n: Número (n) de experimentos; p: n. de coeficientes; m: n. de experimentos distintos g.l: Graus de Liberdade; SQ: Soma Quadrática Valor p^1 : Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); 2 Não

significativo ($p > 0,05$); n: Número de observação; R^2 : Coeficiente de determinação; R^2_{\max} : Porcentagem máxima da variável explicável; R: Coeficiente de correlação entre as variáveis.

Fonte: Montgomery e Runger (2009).

A regressão testa se os termos do modelo linear, quadrático e de interação têm algum efeito na resposta. Os termos quadráticos são usados para avaliar se existe ou não curvatura (quadrática) na superfície de resposta. Se houver curvatura significa que a resposta não segue um plano, e sim uma curva. Já o erro (residual) mede quanto da variação da resposta não é explicado pelo modelo. Essa variação não explicada é subdividida em duas partes: lack-of-fit (é a variação devido à inadequação do modelo) e puro erro (SILVA, 2019).

Com base na Análise de Variância (ANOVA) é possível verificar quais os fatores são significativos e o formato do modelo a partir do valor de P, conforme os seguintes critérios de decisão (SILVA, 2019):

- Valor de P para fatores e/ou interações $\leq 0,05$: as médias são diferentes, ou seja, houve efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta;
- Valor de P para fatores e/ou interações $> 0,05$: as médias são iguais, ou seja, não houve efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta.
- Valor de P para curvatura $\leq 0,05$: Há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser o quadrático.
- Valor de P para curvatura $> 0,05$: Não há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser linear.

Com os resultados da ANOVA é possível representar a variação explicável pelo modelo a partir do valor do coeficiente de determinação (R^2), ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados. O coeficiente de correlação (R) definido como $R = \sqrt{R^2}$ representa a correlação entre as variáveis e pode ser classificado da seguinte forma (SILVA, 2019; MONTGOMERY e RUNGER, 2009):

- $R = 1$ - Perfeita;
- $R = 0,75$ - Forte;
- $R = 0,5$ e $< 0,75$ - Média;
- $R < 0,5$ - Fraca;
- $R = 0$ - Inexistente.

A variável resposta é ajustada com um modelo que pode ser linear ou quadrático completo, a fim de correlacionar a variável resposta com as variáveis independentes. O modelo completo é apresentado na Equação 1:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} x_i^2 + \sum_{i>j}^k \cdot \sum_j^k b_{ij} x_i x_j + e \quad (1)$$

Em que, i e j são os coeficientes lineares e quadráticos, respectivamente, “ b ” é o coeficiente de regressão, “ k ” é o número de fatores estudados no experimento e “ e ” é o erro.

2.6 Estado da tarde

A aplicação de suportes catalíticos do tipo micro-mesoporosos na catálise heterogênea é bem empregada em vários tipos de reações químicas.

Gao et al. (2018) prepararam uma série de compostos do tipo ZSM-5/KIT-6 (ZK) com diferentes razões de n-butanol/direcionador de estrutura (BuOH/P123). Os óxidos de Ni e Mo foram incorporados a estes materiais sintetizados e avaliados na hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno (DBT) e óleo diesel. Os resultados mostraram que o butanol tem influência na estrutura do material micro-mesoporoso, sendo que o material ZK-3 (BuOH/P123=100) apresentou melhores propriedades texturais e maior conversão (~95%) para HDS de DBT e óleo diesel.

Sobrinho et al. (2019) sintetizaram os compostos micro-mesoporosos HZSM-5/SBA-15, com diferentes proporções de massa (25:75, 50:50 e 75:25) para serem aplicados na adsorção de corantes catiônicos (fucsina de diamante, laranja de metila, amarelo de tiazol, azul de metileno). Evidenciou-se que a proporção 50HZSM-5/SBA-15, apresentou, maior área superficial e volume de poro em comparação com as demais proporções. O catalisador 50HZSM-5/SBA-15, favoreceu as altas taxas de difusão para os corantes catiônicos, o que sugeriu predominância de cargas negativas sobre a superfície do material.

Huyen et al. (2018) compararam a eficiência dos catalisadores Pt/ZSM-5/SBA-15 (Pt/ZSC) e Pt/Al-SBA-15 no processo de hidrocrackeamento/ hidroisomerização do n-decano. O catalisador Pt/ZSC, contendo alta acidez de Brønsted, juntamente com a

existência das paredes do mesoporo zeolítico proporcionou bons desempenhos catalíticos para hidrocraqueamento. Enquanto Pt/Al-SBA-15, mostrou acidez de Lewis e foi considerado como um catalisador adequado para hidroisomerização. A 300 °C a conversão de n-decano utilizando o catalisador Pt/ZSC atingiu 98% e seletividade de craqueamento de 99%.

Wu et al. (2015) prepararam uma série de catalisadores de cobalto (Co) suportados em compósitos ZSM-5/SBA-15, os quais foram avaliados na síntese de Fischer-Tropsch, com o objetivo de maximizar a seletividade de hidrocarbonetos C5–C22 no produto. O suporte micro-mesoporoso foi preparado misturando fisicamente ZSM-5 e SBA-15 em proporções variadas (0, 10, 20, 30, 50 e 100, respectivamente, representando a porcentagem de ZSM-5 no composto) com cargas de Co constante de 15% em peso. Os catalisadores foram testados quanto ao seu desempenho em um reator de leito fixo de alta pressão operando a temperatura de 240 °C e pressão de 2,0MPa. Os catalisadores suportados mostraram ter um desempenho catalítico superior em relação aos respectivos catalisadores suportados de material único. O catalisador com 20% em peso de ZSM-5 no suporte micro-mesoporoso deu a máxima conversão de CO (90,6%) e máxima seletividade de hidrocarbonetos C5–C22 (70,0%).

Vu et al. (2015) relataram a aplicação do catalisador H-ZSM-5/SBA-15 para a conversão eficiente de biomassa rica em triglicerídeos em olefinas inferiores sob condições de craqueamento catalítico fluido. Os experimentos foram realizados em uma unidade de teste de microatividade de tempo de contato curto de receptor único totalmente automatizada a 550 °C e diferentes razões de massa de catalisador para óleo. O catalisador H-ZSM-5/SBA-15 foi muito eficaz para a transformação de triglicerídeos em hidrocarbonetos valiosos, particularmente olefinas inferiores. A seletividade para olefinas C2–C4 foi notavelmente alta (> 90%) em toda a faixa de razão catalisador-óleo investigada.

Xu et al. (2019) produziram a peneira molecular micro-mesoporosa ZSM-5/SBA-15 e constataram que a razão sílica-alumina afeta significativamente a estrutura e desempenho catalítico da estrutura micro-mesoporosa ZSM-5/SBA-15. Quando a razão molar Si/Al é menor que 25, o poro hexagonal bidimensional da estrutura da SBA-15 se mantém-se intacta com cristalinidade relativamente baixa. No entanto, quando as razões molares Si/Al são maiores que 50, os poros do SBA-15 são severamente danificados, mas quando essa razão molar é 25, o catalisador ZSM-5/SBA-

15 retém relativamente boa estrutura de poros e mostra excelente desempenho catalítico com 96,2% de conversão de fenol.

Lu et al. (2014) Sintetizaram compósitos ZSM-5/SBA-15 pelo método de pós-síntese. Posteriormente, zircônia (Zr), prata (Ag) e cério (Ce) foram incorporados no compósito ZSM-5/SBA-15 através do método de cristalização por imersão utilizando reagentes inorgânicos normais. Os catalisadores foram testados na dessulfurização oxidativa de óleo combustível. A ZSM-5/SBA-15 modificada com Zr mostrou atividade catalítica e boa reutilização durante um teste de quatro ciclos na dessulfurização do óleo. A maior taxa de dessulfurização foi de 84,53% utilizando o catalisador de Zr-ZSM-5/SBA-15.

Considerando o uso de suportes catalíticos micro-mesoporosos na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel, poucos relatos estão sendo concentrados, sendo interessante a exploração e o aprofundamento sobre o uso destes materiais como suportes para fases ativas de óxidos metálicos aplicados na produção de biodiesel.

Silva (2019) avaliou o potencial catalítico do trióxido de molibdênio suportado na estrutura micro-mesoporosa do tipo MCM-22/MCM-41 em diferentes condições reacionais da transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. A zeólita MCM-22 foi obtida pelo método hidrotérmico estático e o suporte MCM-22/MCM-41 foi sintetizado pelo método de semente, adicionando diferentes percentuais de MCM-22 ao gel de síntese da MCM-41. As variáveis reacionais temperatura, tempo e quantidade de MoO_3 foram avaliadas em relação ao percentual de ésteres convertidos mediante um planejamento fatorial do tipo $2^3 + 3\text{PtC}$. A partir do planejamento fatorial verificou-se que a reação utilizando o catalisador com 15% de MoO_3 , temperatura de 150 °C e 3h de reação, converteu 100% dos triglicerídeos presentes no óleo de soja em ésteres metílicos.

Freire (2021) avaliou o precursor catalítico micro-mesoporoso MCM-22/SBA-15 (PMM) como suporte do MoO_3 na produção de biodiesel via reação de transesterificação do óleo de soja. A zeólita MCM-22 foi sintetizada pelo método hidrotérmico estático e o precursor catalítico (PMM) foi obtido pelo método de semente, adicionando diferentes percentuais de MCM-22 ao gel de síntese da peneira molecular SBA-15. a incorporação do MoO_3 foi realizada por umidade incipiente utilizando os percentuais de (5, 10 e 15%) e a reação de transesterificação foi realizada em reator tipo batelada seguindo as condições reacionais definidas no planejamento fatorial do tipo 2^3 com adição de três pontos centrais. Para a reação de transesterificação

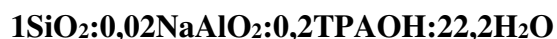
metílica do óleo de soja, o planejamento fatorial mostrou que o ponto ótimo do rendimento em ésteres metílicos foi 97%, à 150 0C por 3 horas na presença do catalisador 15MoO₃/MCM-22.

3 Metodologia

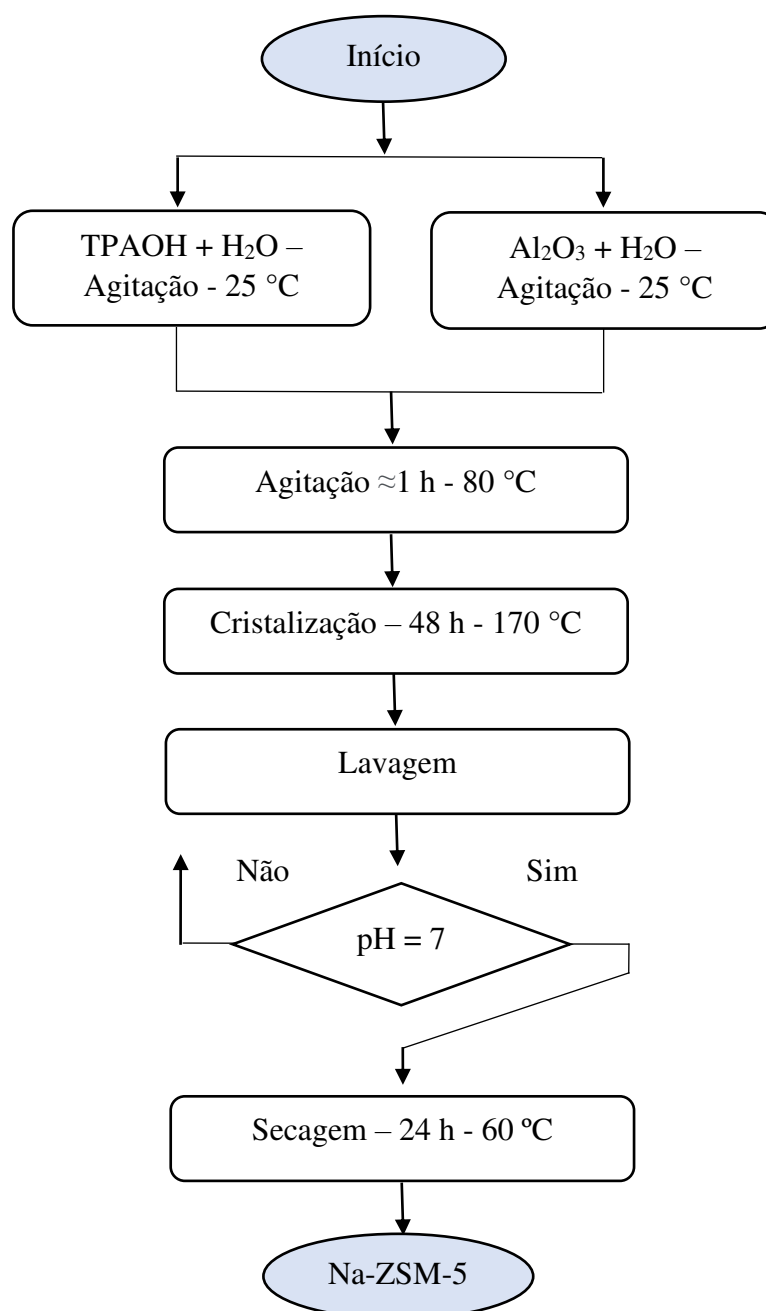
Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais para obtenção da zeólita NH₄-ZSM-5, do suporte micro-mesoporoso (H-ZSM-5/SBA-15) e dos catalisadores de molibdênio suportados. Além disso, estão descritas as técnicas de caracterização utilizadas na determinação dos parâmetros físicos e químicos dos precursores catalíticos e dos catalisadores sintetizados. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Catálise, Caracterização e Biocombustíveis (LACCBIO) pertencente a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.1 Síntese da zeólita Na-ZSM-5

A síntese hidrotérmica da zeólita Na-ZSM-5 foi realizada com base em uma adaptação da metodologia descrita por (KIM; LAUTERBACH, 2021) e pela patente (nº 8506248) registrada pela PETROBRAS e desenvolvida por Lam Yiu Lau (LAU, 1987), com razão molar:



Inicialmente, o agente direcionador hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, Sigma Aldrich) foi dissolvido sob agitação em água deionizada. Em seguida, a fonte de sílica tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich) foi gotejada ao meio reacional à temperatura ambiente. Após isto, uma solução de aluminato de sódio (NaAlO₂, Sigma Aldrich) foi adicionada ao meio reacional e ficou sob agitação por aproximadamente 1 h à temperatura de 80 °C. O material obtido foi cristalizado à temperatura de 170 °C durante 48 h. O material resultante foi lavado até atingir pH=7 e foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. A Figura 12 apresenta o fluxograma com as etapas da síntese da zeólita Na-ZSM-5.

Figura 12 - Fluxograma da síntese da zeólita Na-ZSM-5

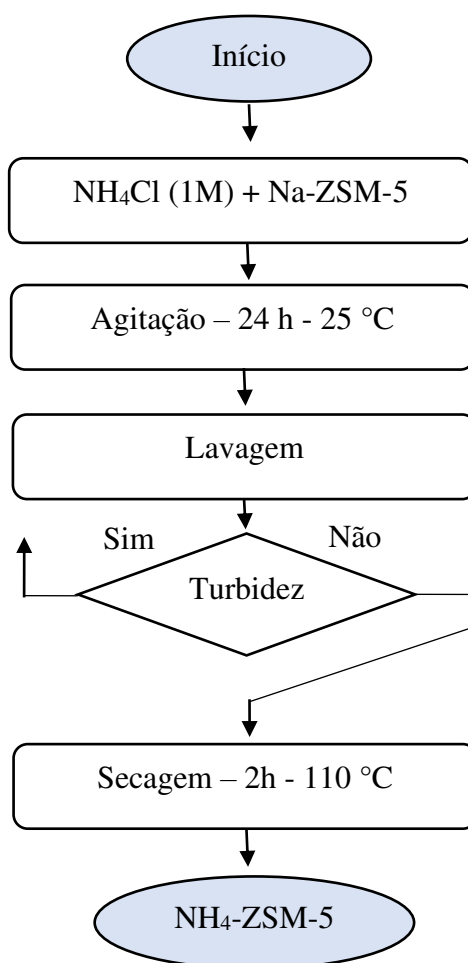
Fonte: Autoria própria (2022).

3.1.1 Troca iônica

O procedimento de troca iônica na zeólita Na-ZSM-5 teve como objetivo obter a forma amoniacal NH₄-ZSM-5 e foi realizado a partir da metodologia adotada por Gomes (2011). Inicialmente foi preparada uma solução de cloreto de amônio (NH₄Cl) com concentração de 1 M para troca de cátions amônio utilizando uma razão entre o

volume da solução e massa da zeólita de $R\left(\frac{V_{\text{Solução}}}{m_{\text{Zeólita}}}\right) = 14 \text{ mL/g}$. O sistema ficou sob agitação constante por 24 h à temperatura ambiente. Após o tempo de troca iônica, o material foi lavado com água deionizada para remover os íons cloretos presentes na zeólita. O teste de cloretos foi realizado adicionando 2 gotas de uma solução de nitrato de prata 0,2 M ao filtrado. Caso fosse identificada turbidez no filtrado, indicaria a presença de íons cloreto na forma de cloreto de prata. Após filtração, a zeólita na forma amoniacal foi seca em estufa a 110 °C por 2 h. Foi realizado um teste de chama para verificar presença de sódio na zeólita. O teste de chama apresentou coloração amarelada indicando presença do íon metálico sódio e, portanto, o procedimento de troca iônica foi realizado mais uma vez. O fluxograma apresentado na Figura 13 descreve as etapas de troca iônica para obtenção da zeólita NH₄-ZSM-5.

Figura 13 – Fluxograma do processo de troca iônica para obtenção da zeólita NH₄-ZSM-5



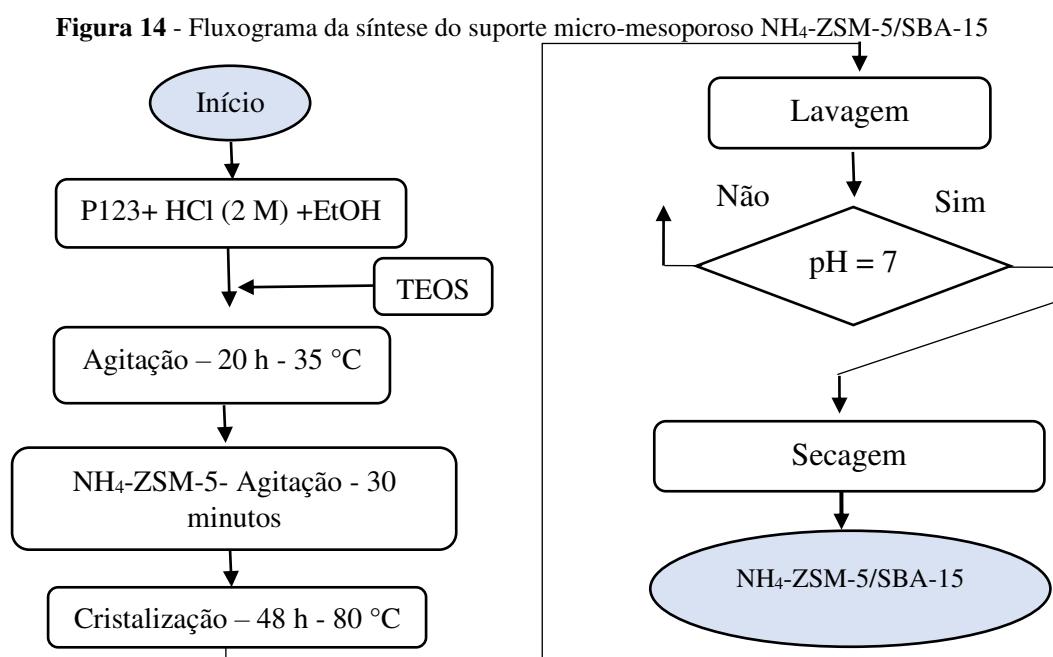
Fonte: Autoria própria (2022).

3.2 Síntese do suporte micro-mesoporoso NH₄-ZSM-5/SBA-15

A síntese hidrotérmica do suporte micro-mesoporoso NH₄-ZSM-5/SBA-15 foi realizada a partir de uma adaptação da metodologia de Lu et al. (2018) para obtenção de uma estrutura núcleo-casca. A preparação da peneira molecular SBA-15 foi baseada na metodologia descrita por Zhao et al. (1998b) e adaptada por Costa (2015), com composição molar:



Realizou-se a dissolução do copolímero tribloco (P123) em uma solução de HCl (2 M) e o co-solvente etanol na temperatura de 35 °C. Após a homogeneização, o tetraetilortossilicato (TEOS) foi gotejado ao meio reacional. A mistura foi levada ao rotoevaporador com agitação por 20 h a 35 °C. Ao material obtido, acrescentou 5% em massa da zeólita NH₄-ZSM-5 e ficou sob agitação por mais 30 minutos. O material formado foi colocado em recipientes de teflon e colocados em autoclaves, onde foram transferidas para estufa para o processo de cristalização por um período de 48 h à temperatura de 80 °C. O material resultante foi lavado com água deionizada até atingir o pH = 7, e depois foi seco a 60 °C por 24 h. A Figura 14 apresenta o fluxograma das etapas para obtenção do suporte micro-mesoporoso NH₄-ZSM-5/SBA-15.

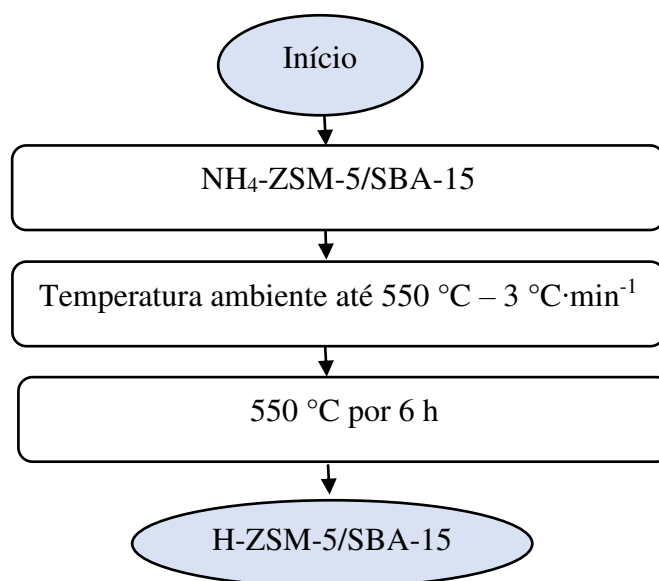


Fonte: Autoria própria (2022).

3.2.1 Ativação por calcinação do suporte micro-mesoporoso $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$

A ativação do suporte $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$ foi realizado pelo processo de calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h sob fluxo de ar sintético utilizando uma rampa térmica de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 15 apresenta o fluxograma da etapa de ativação por calcinação do suporte micro-mesoporoso $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$.

Figura 15 - Fluxograma do processo de ativação por calcinação do suporte micro-mesoporoso $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$



Fonte: Autoria própria (2022).

3.3 Incorporação do sal molibdato de amônio no precursor catalítico H-ZSM-5/SBA-15 (H-Z/S)

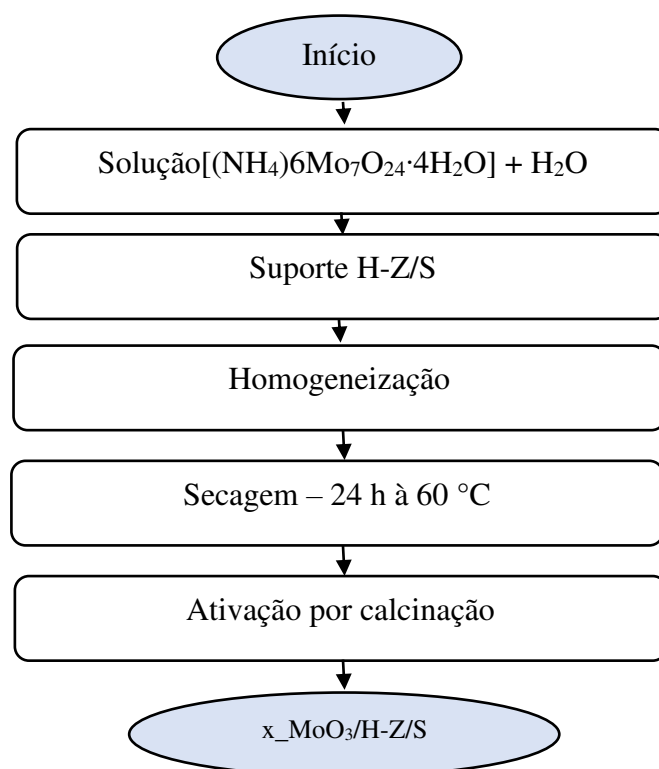
A etapa de incorporação do trióxido de molibdênio (MoO_3) no precursor catalítico micro-mesoporoso seguiu o método de impregnação por saturação de volume de poro utilizando o sal molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ como fonte precursora. Os suportes impregnados foram denotados como $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$, onde $x = 6, 9$ e 12% representam a porcentagem de MoO_3 em massa no suporte (m/m).

Inicialmente, o precursor catalítico H-Z/S foi seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Após esse tempo, a massa do sal requerida foi pesada em relação ao percentual de óxido de molibdênio desejado e em seguida foi dissolvida em um volume de água deionizada. O volume de água utilizado na diluição do sal foi proporcional ao volume de poros do

precursor catalítico. A solução foi dispersa no suporte até atingir a saturação dos poros do mesmo. O suporte impregnado foi seco a 60 °C durante 24 h. A ativação por calcinação dos catalisadores foi realizada em uma única etapa sob o fluxo de ar sintético da temperatura ambiente até 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura durante 5 h.

O processo de incorporação do sal molibdato de amônio no suporte micro-mesoporo é apresentado no fluxograma na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma do processo de incorporação do sal molibdato de amônio



Fonte: Autoria própria (2022).

3.4 Caracterização dos precursores catalíticos e dos catalisadores $x_MoO_3/H-Z/S$

3.4.1 Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica (ATG/DTG)

A análise termogravimétrica (ATG) é um método que determina a mudança de peso das amostras em função da mudança de temperatura. Parâmetros como tempo, peso e temperatura são essenciais, porém, somente a análise termogravimétrica não é suficiente para interpretar a perda de peso das amostras. Geralmente, faz-se o uso da

derivada termogravimétrica (DTG), pois ao aplicar as operações de derivação aos termogramas brutos, as informações contidas são acentuadas (bandas mais estreitas), tendo uma aparente melhora na resolução do termograma (PARTHASARATHY; NARAYANAN; AROCKIAM, 2013).

A análise térmica foi utilizada para determinar as condições de calcinação, visando uma rápida eliminação do direcionador sem comprometer a estrutura ordenada dos materiais. Foi utilizado um equipamento do tipo Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo Software TA-60 WS Collection Monitor. As peneiras moleculares NH₄-ZSM-5 e SBA-15, o suporte micro-mesoporoso NH₄-ZSM-5/SBA-15 e os catalisadores x_MoO₃/H-Z/S foram analisados na escala de 25 a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e fluxo de ar de 100 mL·min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

3.4.2 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X permite a determinação de parâmetros de rede, identificação de fases, tamanho de cristalito e quantificação do grau de organização ou cristalinidade dos materiais.

Os difratogramas das peneiras moleculares, do suporte H-Z/S e dos catalisadores x_MoO₃/H-Z/S foram obtidos utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação CuK α , operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60 s e varredura de 2 θ = 5 à 50° para a zeólita e varredura 2 θ = 0,5 à 60° para a peneira molecular SBA-15, o suporte H-Z/S e os catalisadores x_MoO₃/H-Z/S.

Os parâmetros cristalográficos foram determinados utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 2.

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \text{ sen } \theta \quad (2)$$

Em que:

n (ordem de reflexão) = 1;

λ (comprimento de onda) = 1,5418 Å;

$d_{(hkl)}$: distância interplanar (hkl);

hkl: índice de Miller.

A cristalinidade relativa da zeólita, do suporte catalítico H-Z/S e dos catalisadores suportados consiste em separar as intensidades integradas cristalinas em um intervalo de difração medido em 2Θ e, em seguida, comparar com seu padrão. Neste trabalho, considerou-se a soma das áreas dos picos de maiores intensidade, localizados entre os ângulos de difração $2\Theta = 22,74 - 24,51^\circ$. Para calcular as áreas dos picos utilizou-se o software Origin 8. Após separar as áreas, o percentual de cristalinidade pode ser obtido através da Equação 3.

$$(\%)Cristalinidade = \frac{A_{Amostra}}{A_{Padrão}} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

$A_{Amostra}$: Área sob os picos da amostra em estudo;

$A_{Padrão}$: Área sob os picos da amostra padrão.

Foi possível comparar a cristalinidade relativa entre a zeólita Na-ZSM-5 e a zeólita amoniacal (NH₄-ZSM-5).

Para o cálculo do tamanho do cristalito foi utilizada a Equação de Scherrer a partir da Equação 4.

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{d_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

Em que:

β : Largura da integral;

k: Constante de Scherrer;

λ : Comprimento de onda dos raios X

d_{hkl} : tamanho das partículas na direção perpendicular ao plano hkl.

Os parâmetros de rede a, b, c foram determinados a partir da Equação 5, onde a cela unitária em estudo pertence ao sistema cristalino ortorrômbico da zeólita ZSM-5 e possui parâmetros $a \neq b \neq c$. Os parâmetros cristalográficos de célula unitária para a zeólita Na-ZSM-5, NH₄-ZSM-5, o suporte H-Z/S e os catalisadores x-MoO₃/H-Z/S foram determinados a partir dos planos (0 1 1), (2 0 0) e (3 0 3) referentes à zeólita.

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Já os volumes de cela unitária foram calculados utilizando a Equação 6.

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (6)$$

É possível encontrar os parâmetros de rede do arranjo hexagonal (a_0) da SBA-15 e da estrutura micro-mesoporosa a partir das Equações 7 e 8.

$$d_{(100)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

$$a_0 = \frac{2 d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

3.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) ou (XRF/EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra. A amostra foi prensada por 15 segundos sob 2 toneladas e a pastilha formada foi analisada por um Espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-7000.

A zeólita $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$, a peneira molecular SBA-15, o suporte H-Z/S e os catalisadores suportados foram analisadas com uma corrente de 30 μA , voltagem de 50 kV, um colimador de 10 mm e em uma atmosfera e pressão de ar.

3.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento baseada no efeito Raman. Este efeito caracteriza-se pelo espalhamento inelástico de luz pela matéria, que pode ser identificado pela alteração na frequência da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas. Essa técnica caracteriza-se por ser não destrutiva e não invasiva e que requer um preparo mínimo da amostra, além de apresentar uma alta resolução (SANTOS et al., 2019). Essa técnica é empregada na identificação de diversos materiais sólidos, pois fornece informações sobre a composição molecular, a estrutura e as interações intermoleculares da amostra concedendo detalhes estruturais que possibilitam a identificação de um determinado material (DAS; HENDRY, 2011). Outra vantagem da espectroscopia Raman é que ela pode identificar elementos de interesse (mesmo em diferentes estados de oxidação) adsorvidos em fases de óxido (MÜLLER et al., 2010).

A espectroscopia Raman foi realizada para todos os catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ por um espectrômetro Renishaw Raman inVia com um laser de excitação de comprimento de onda de 532 nm (potência do laser de 5% e 3 acumulações).

3.4.5 Fisissorção de N_2 (Método B. E. T)

A zeólita H-ZSM-5, a peneira molecular SBA-15, o suporte H-Z/S e o catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ foram caracterizados por análise de adsorção e dessorção física de nitrogênio a aproximadamente 77 K, através do equipamento Quantachrome Nova touch LX². Essa análise permite a determinação de área de superfície, volume e distribuição de meso e microporos. A adsorção e dessorção de N_2 foi analisada pelo método de BET.

a) Área Superficial BET

A área superficial total de um sistema poroso pode ser determinada pelo método de adsorção gasosa. A área específica ocupada pela monocamada pode ser obtida conhecendo-se a área ocupada por uma molécula do gás σ , através da Equação 9 (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

$$S_{(w)} = \frac{N_{\sigma} V_m}{M_v} \quad (9)$$

Em que:

N: Número de Avogadro;

V_m : Volume da monocamada;

M_v : Volume molar do gás.

A área específica (S_{BET}) é o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se na Equação 10:

$$S_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) = 4,35 \cdot V_m \quad (10)$$

b) Distribuição do Tamanho de Poros

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro importante para o estudo da estrutura porosa, pois está intimamente relacionado à área total do sólido. O cálculo da distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser determinado a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Este fenômeno é descrito pela Equação 11, de Kelvin:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \left(\frac{2\gamma M_v \cos\theta}{RT r_m} \right) \quad (11)$$

Em que:

P : Pressão crítica de condensação;

γ : Tensão superficial do líquido;

M_v : Volume molar do adsorvato;

θ : Ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

R : Constante universal dos gases ideais;

r_m : Raio de curvatura médio do menisco do líquido.

3.5 Avaliação catalítica: reação de transesterificação do óleo de soja

Os catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ foram avaliados na reação de transesterificação do óleo de soja, onde utilizou-se um reator PARR modelo 4848 de alta pressão do tipo batelada. As condições operacionais fixas utilizadas para todos os ensaios estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições operacionais fixas da reação de transesterificação do óleo de soja.

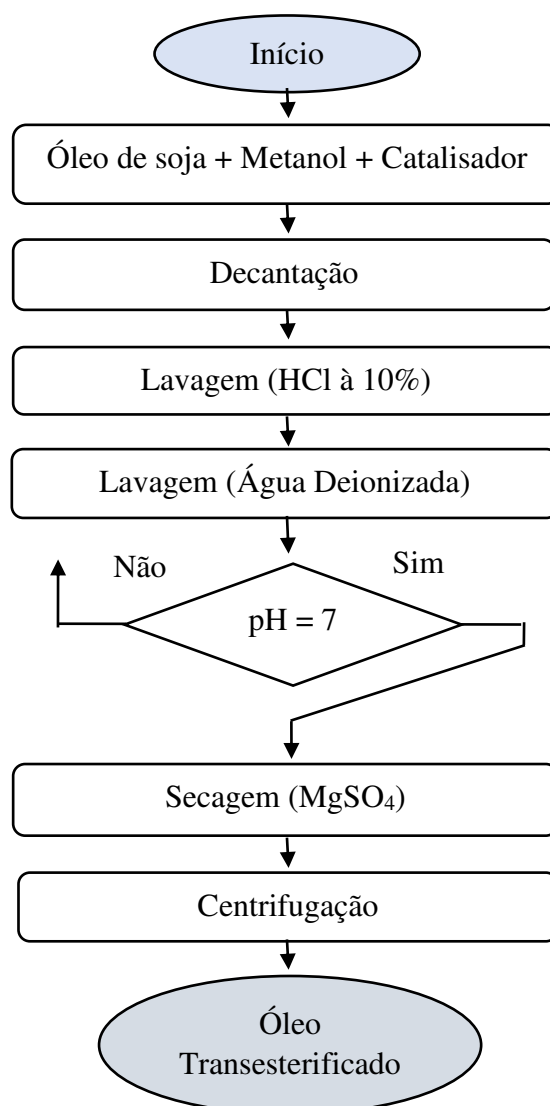
Variáveis Fixas	Condições Operacionais
Temperatura (°C)	150
Catalisador (% , m/m)	3
Rotação (rpm)	500
Pressão	Autógena

Fonte: Autoria própria (2022).

A reação de transesterificação ocorreu com a adição do óleo de soja, o metanol e o catalisador $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ no reator que foi ajustado nas condições reacionais apresentadas na Tabela 3. Os óleos transesterificados foram levados para um funil de decantação e permaneceram em repouso por aproximadamente 24 h, que é o tempo necessário para que haja a completa separação das fases. Posteriormente, a glicerina e o catalisador foram removidos, restando apenas o éster metílico que foi lavado em duas etapas. Na primeira etapa, adicionou-se uma quantidade de 15 mL de uma solução de ácido clorídrico à 10% (HCl - Vetec) ao óleo obtido para remover excesso de álcool e catalisador. Após 15 minutos, retirou-se a fase aquosa e repetiu o procedimento por mais uma vez. Na segunda etapa, um volume de 15 mL de água deionizada foi

adicionado e retirado após 15 minutos, repetindo-se o procedimento até atingir pH neutro. O óleo obtido foi seco com sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Vetec) por aproximadamente 24 h e centrifugado. A Figura 17 mostra o fluxograma do processo da obtenção do biodiesel.

Figura 17 – Fluxograma do processo da obtenção do biodiesel



Fonte: Autoria própria (2022).

3.5.1 Planejamento fatorial

Nessa pesquisa, um planejamento fatorial $2^3 + 3$ PtCt foi aplicado para avaliar a significância das variáveis independentes: percentual de MoO_3 no catalisador, tempo de reação e razão óleo: álcool, tendo como variável resposta, o rendimento de ésteres metílicos, como também, para obtenção de um modelo que correlacione a variável resposta em função das variáveis independentes. As Tabelas 4 e 5 apresentam a faixa experimental e os níveis das variáveis independentes e a matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^3 incluindo o ponto central.

Tabela 4 - Faixa experimental e níveis das variáveis independentes.

Variáveis	Símbolo	Níveis e Fatores Reais		
		-1	0	+1
MoO_3 (% , m/m)	A	6	9	12
Tempo (h)	B	2	3	4
Razão Metanol: óleo de soja	C	1:10	1:15	1:20

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial $2^3 + 3$ PtCt.

Ensaio	% de MoO_3 no catalisador	Tempo (h)	Razão Óleo: Álcool
1	6	2	1:20
2	6	4	1:20
3	12	2	1:20
4	12	4	1:20
5	6	2	1:10
6	6	4	1:10
7	12	2	1:10
8	12	4	1:10
9	9	3	1:15
10	9	3	1:15
11	9	3	1:15

Fonte: Autoria própria (2022).

De acordo com as Tabelas 4 e 5, os fatores quantidade de MoO₃, tempo de reação e razão molar metanol: óleo foram escolhidos como variáveis independentes por exercerem influência na reação de transesterificação. Os níveis dos fatores foram determinados a partir de estudos anteriores, onde SILVA (2019) ao utilizar catalisadores de MoO₃ suportados em estrutura micro-mesoporosa obteve maiores rendimentos ao utilizar uma quantidade de 12% em massa de MoO₃ no suporte catalítico, com 3 h de reação e razão molar metanol: óleo de 20:1. No estudo presente, analisou-se esses fatores com níveis mais baixos com a finalidade de investigar o desempenho catalítico utilizando menor quantidade de MoO₃, menor tempo e menor quantidade de reagentes.

Para realizar a análise dos dados, utilizou-se o software estatístico Minitab 17.0[®], no qual foi possível obter a Análise de Variância (ANOVA), o modelo matemático que representa os dados experimentais, além dos efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta e o gráfico da curva de nível. A Tabela 6 apresenta a ANOVA para o planejamento em estudo.

Tabela 6- ANOVA para o planejamento fatorial 2³ + 3 PtCt

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados Ajustada (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor de P	Valor de F
A	GL _A	SQ _A	QM _A	P _A	F _A
B	GL _B	SQ _B	QM _B	P _B	F _B
C	GL _C	SQ _C	QM _C	P _C	F _C
AxB	GL _{AxB}	SQ _{AxB}	QM _{AxB}	P _{AxB}	F _{AxB}
BxC	GL _{BxC}	SQ _{BxC}	QM _{BxC}	P _{BxC}	F _{BxC}
AxC	GL _{AxC}	SQ _{AxC}	QM _{AxC}	P _{AxC}	F _{AxC}
AxBxC	GL _{AxBxC}	SQ _{AxBxC}	QM _{AxBxC}	P _{AxBxC}	F _{AxBxC}
Curvatura	GL _{Curvatura}	SQ _{Curvatura}	QM _{Curvatura}	P _{Curvatura}	F _{Curvatura}
Erro Residual	GL _{Erro}	SQ _{Erro}	QM _{Erro}		
Total	GL _{Total}	SQ _{Total}	QM _{Total}		
	R²			R	

Fonte: Autoria própria (2022).

A partir da Tabela 6, aplicou-se o teste no valor de P e de F para verificar os efeitos significativos dos fatores e das interações, e se o grau do modelo é linear ou quadrático. Considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

3.6 Caracterização do Biodiesel

3.6.1 Teor de éster por cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa foi realizada com intuito de determinar os percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nos óleos transesterificados. Para isso, foi utilizado o equipamento cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo GC 2010 Plus, acoplado com detector de ionização em chama (FID), as condições de operação do GC-FID são mostradas na tabela 7.

Tabela 7– Condições operacionais para a análise do detector de ionização de chama por cromatografia gasosa.

Parâmetros	Especificações
Gás carreador	Nitrogênio, 80 kPa
Injetor	Split/splitless, autoinjetor AOC-20i
Temperatura	250°C
Velocidade linear	30 cm·s ⁻¹
Volume de injeção	1 µL
Tipo de coluna	RTX-WAX, 30 m × 0,32 mm, 0,25 µm
Fluxo da coluna	Nitrogênio, 2,16 mL·min ⁻¹
Temperatura da coluna	210 °C
Relação de divisão	1:50
Detector	250 °C, FID

Fonte: Autoria própria (2022).

O rendimento de ésteres de ácidos graxos foi obtido a partir do método por comparação ao padrão interno (heptadecanoato de metila ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCH}_3$, Sigma Aldrich 1 mg·mL⁻¹) em n-Heptano ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ - Sigma Aldrich)), e área normalizada pelo programa GC Solution Postrum. Para a identificação dos picos de ésteres foi utilizado

um mix de padrão de ésteres. A comparação será feita pelos tempos de retenção de ésteres do biodiesel e dos tempos de retenção do mix de padrões de C14, C17 e C24. A Equação 12 foi usada para determinar o teor de ésteres metílicos nas amostras.

$$Y_m^c = \frac{(\Sigma A) - A_{hm}}{A_{hm}} * \frac{C_{hm} * V_{hm}}{m} * 100 \quad (12)$$

Em que:

ΣA : Soma das áreas dos picos;

A_{hm} : Área do heptadecanoato de metila;

C_{hm} : Concentração em mg.L^{-1} do heptadecanoato de metila;

V_{hm} : Volume em mL de heptadecanoato de metila;

m : Massa em mg da amostra.

A partir da análise cromatográfica, também foi possível calcular o rendimento a partir do teor dos ésteres metílicos, conforme mostrado na Equação 13.

$$Y_C = \frac{Y_m^c \cdot \frac{W_A}{3W_C}}{100 - Y_m^c + Y_m^c \left(\frac{W_A}{3W_C} \right)} \quad (13)$$

Em que:

Y_m^c : Teor de ésteres metílicos em fração mássica

W_A : Massa molar do óleo

W_C : Massa molar do éster

3.6.2 Densidade

A densidade é uma propriedade importante do biodiesel (RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2011), pois influencia diretamente no processo de injeção de

combustível, devido a quantidade de combustível injetada ser medida em volume, e com isso, a densidade determina a massa real de combustível injetado (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008). O combustível que possui alta densidade pode proporcionar mais massa ao sistema de injeção de combustível de um motor, e conseqüentemente pode aumentar a eficiência de sua operação (FEYZI; SHAHBAZI; NOROUZI, 2018).

A densidade foi determinada pelo equipamento da marca Anton Paar Density Master DMA 4100 M usando as tabelas API, que é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O analisador controla e fornece medidas precisas da temperatura da amostra durante a medição. O resultado de densidade foi feito com precisão de $5 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ na temperatura de 26 °C.

3.6.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade é uma propriedade que influencia na operação de injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasionam o aumento da viscosidade que afeta a fluidez do combustível. Para os óleos vegetais e animais puros a viscosidade é 10 a 15 vezes maior que a viscosidade do óleo diesel (em torno de 3,0 mm²/s) e mesmo quando transesterificados este valor embora diminua bastante ainda é aproximadamente o dobro do óleo diesel, proveniente dos seus altos pesos moleculares (CUNHA, 2008).

A determinação da viscosidade dos óleos transesterificados foi realizada pelo equipamento Densímetro DMA 4100M + Lovis, na qual faz escoar, sob a ação da gravidade, uma quantidade controlada da amostra através do tubo capilar de vidro, a uma temperatura de 40°C. Anota-se o tempo necessário ao escoamento, que posteriormente é corrigido conforme o fator do tubo. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto.

3.6.4 Índice de Acidez

Para a realização do teste de índice de acidez, pesa-se 1 grama da amostra de biodiesel, em seguida, em um erlenmeyer adiciona-se 12,5 mL da solução de éter etílico + álcool etílico, na proporção 2:1. Agita-se a mistura e adiciona-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titula-se a mistura com hidróxido de potássio (KOH) à 0,05 M,

até a mudança de coloração. A partir do volume de KOH gasto na titulação calcula-se o índice de acidez pela Equação 14:

$$IA = \frac{(V_a - V_b) * C_b * MM_{base}}{P} \quad (14)$$

Em que,

IA: Índice de acidez (mg de KOH/g de óleo);

V_a: Volume de KOH gasto na titulação (mL);

V_b: Volume de KOH gasto na prova em branco (mL);

C_b: Concentração da base (g.mol⁻¹);

MM_{base}: Massa molar da base (g.mol⁻¹)

P: Peso da amostra (g).

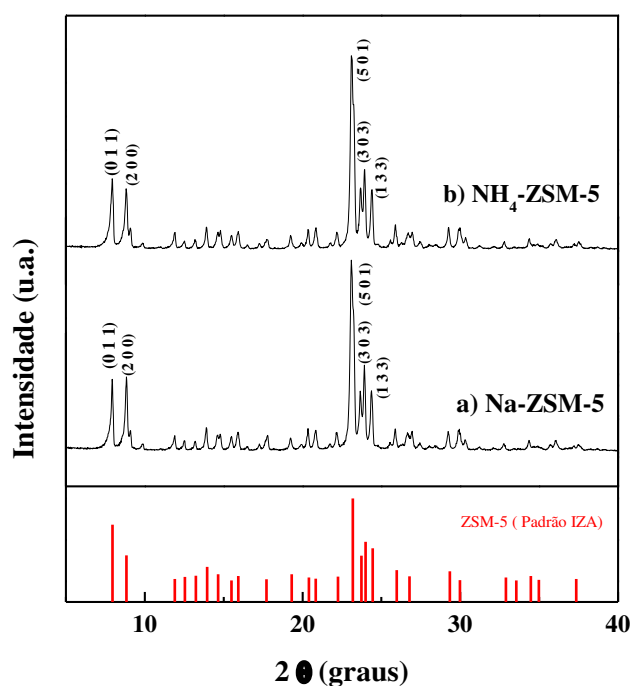
4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização da zeólita ZSM-5

4.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do precursor zeolítico ZSM-5 antes e após a troca iônica estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Difratomogramas de raios X da zeólita a) Na-ZSM-5 antes da troca iônica, b) e NH₄-ZSM-5 (forma amoniacal) após troca iônica



A estrutura cristalina do precursor zeolítico Na-ZSM-5 pode ser confirmada pela existência de cinco picos principais e mais intensos (Figura 18a) correspondentes às reflexões referentes aos índices de Miller (0 1 1) e (2 0 0) localizados em $2\theta = 7 - 8^\circ$ e (5 0 1), (3 0 3) e (1 3 3) localizados entre $2\theta = 23 - 24^\circ$, os quais são característicos da estrutura da família pentasil (KIM; LAUTERBACH, 2021).

Foi observado que tanto para a zeólita Na-ZSM-5 quanto para NH₄-ZSM-5 (na forma amoniacal), não houve presença de fases cristalinas secundárias quando comparadas com o difratograma da zeólita ZSM-5 (não calcinada) obtido com o banco

de dados do *International Zeolite Association* (IZA), apenas as fases correspondentes a ZSM-5. Verificou-se que os picos localizados em $2\theta = 7 - 9^\circ$ são menos intensos do que os picos na faixa de $2\theta = 23 - 24^\circ$, isso pode ser atribuído à presença de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) na estrutura da ZSM-5 (SANTOS, 2014). Na Figura 18b observou-se que a estrutura da zeólita foi conservada após troca iônica.

Para o cálculo da cristalinidade relativa (Tabela 8), a $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ foi tomada como referência (padrão) por apresentar maior área cristalina (100%) entre $2\theta = 22,71$ e $24,91^\circ$. O tamanho médio do cristalito foi calculado através da fórmula de Scherrer. Observa-se que o tamanho do cristalito é reduzido após troca iônica, isso pode ser devido a uma possível aglomeração de partículas que dissociou após troca iônica devido ao afastamento das arestas da célula unitária que pode ser observado pela alteração dos parâmetros de rede na Tabela 8.

A eventual expansão da estrutura ortorrômbica da zeólita pode ser demonstrada a partir dos valores dos parâmetros da célula unitária escolhendo o índice de Miller apropriado. Os parâmetros de rede para a zeólita Na-ZSM-5 e $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ foram comparados com a base de dados do *International Zeolite Association* (IZA) mostrado na Tabela 8. As variações observadas estão em torno de 3% para todas as amostras, que podem ser consideradas aceitáveis no cálculo dos parâmetros cristalográficos (SANTOS, 2014). Houve uma expansão do volume de rede da zeólita, que provavelmente pode ter sido causado pela troca de íons na superfície da estrutura.

Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos da Zeólita ZSM-5

Amostras	CR* (%)	TC** (nm)	Parâmetro de rede (Å)			Volume (Å ³) V
			a	b	c	
ZSM-5 não calcínada (Padrão IZA)	--	--	20,02	19,90	13,38	
Na-ZSM-5	97	41,08	19,96	20,06	13,46	5377
$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$	100	38,40	20,05	20,49	13,43	5517

*Cristalinidade Relativa

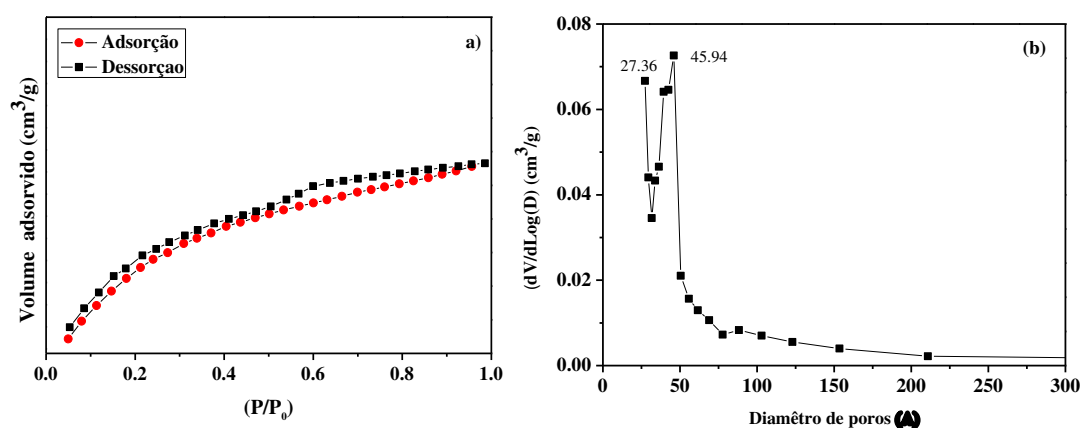
**Tamanho Médio de Cristalito

Fonte: Autoria própria (2022).

4.1.2 Fisissorção de N₂ (Método B.E.T)

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de diâmetro de poro da zeólita H-ZSM-5 estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – a) Curvas de adsorção e dessorção da zeólita H-ZSM-5 e b) distribuição de diâmetro de poro



De acordo com a classificação IUPAC, a zeólita H-ZSM-5 (calcinada) obteve uma isoterma de adsorção de nitrogênio do tipo I(b) que indica a presença de um material microporoso (Figura 19a). As isotermas do tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. O “loop” de histerese é do tipo H4, o que indica a presença de microporos estreitos (microporos de dimensões moleculares), que resulta em preenchimento de microporos em baixas pressões relativas e são encontrados frequentemente em materiais como as zeólitas (THOMMES et al., 2015).

A Figura 19b apresentou uma distribuição de poro bimodal na faixa de mesoporos com diâmetro médio de 27,36 e de 45,94 Å, respectivamente.

Na Tabela 9 estão apresentadas as propriedades texturais da zeólita H-ZSM-5.

Tabela 9 - Propriedades texturais da zeólita H-ZSM-5

Zeólita	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	S _{ext} ^b (m ² .g ⁻¹)	V _{micro} ^c (cm ³ .g ⁻¹)	V _{meso} ^d (cm ³ .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	D _p ^e (Å)
H-ZSM-5	345,96	52,95	0,12	0,02	0,14	29,09
H-ZSM-5 (KIM, 2021)	370,00	-	0,10	0,14	0,24	-

^a Área superficial específica calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET);

^b Área superficial externa calculada pelo método t-plot;

^c Volume de microporos calculado pelo método t-plot;

^d Volume cumulativo de desorção calculado pelo método Barrett- Joyner -Holenda (BJH);

^e Diâmetro de poro calculado pelo método Barrett- Joyner -Holenda (BJH).

Fonte: Autoria própria (2022).

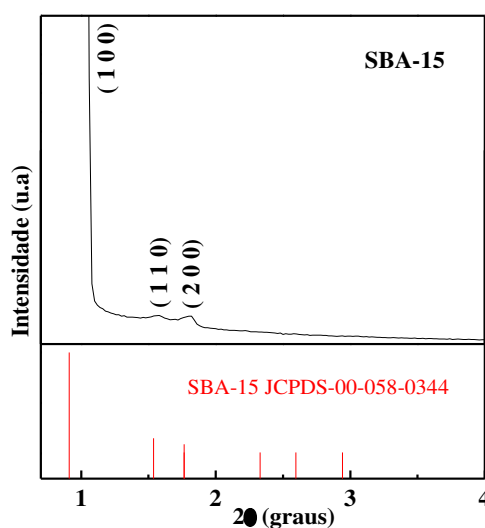
Como pode ser visto na Tabela 9, as propriedades texturais tiveram resultados em conformidade com a literatura. Kim & Lauterbach (2021) sintetizaram a zeólita H-ZSM-5 com várias razões Si/Al (25, 50) pelo método hidrotérmico convencional e microondas, verificou-se que as áreas superficiais específicas aumentavam conforme a razão Si/Al, obtendo uma área superficial específica de $370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para uma razão Si/Al igual a 50 utilizando método hidrotérmico convencional.

4.2 Caracterização da peneira molecular SBA-15

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 20 apresenta o difratograma de raios X da peneira molecular mesoporosa SBA-15.

Figura 20 - Difractograma de raios X da peneira molecular SBA-15



Pode-se observar na Figura 20 que o difratograma de raios X apresentou três reflexões referentes aos planos de difração (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), característicos da estrutura mesoporosa bidimensional com simetria $p6mm$, que evidenciam a estrutura

hexagonal de materiais bem ordenados do tipo SBA-15 (ZHAO et al., 1998b). Os picos referentes aos índices de Miller correspondentes foram identificados com o auxílio da carta cristalográfica JCPDS-00-058-0344. A Tabela 10 mostra os parâmetros cristalográficos da SBA-15.

Tabela 10 - Parâmetros cristalográficos da peneira molecular mesoporosa SBA-15

Peneira Molecular	2θ	hkl^a	d₁₀₀ (Å)^b	a₀ (Å)^c
SBA-15	1,0575	1 0 0	84,07	97
SBA-15 (ZHAO et al, 1998b)	-	1 0 0	99,5	103

^aíndice de Miller

^bdistância interplanar

^cparâmetro de célula unitária

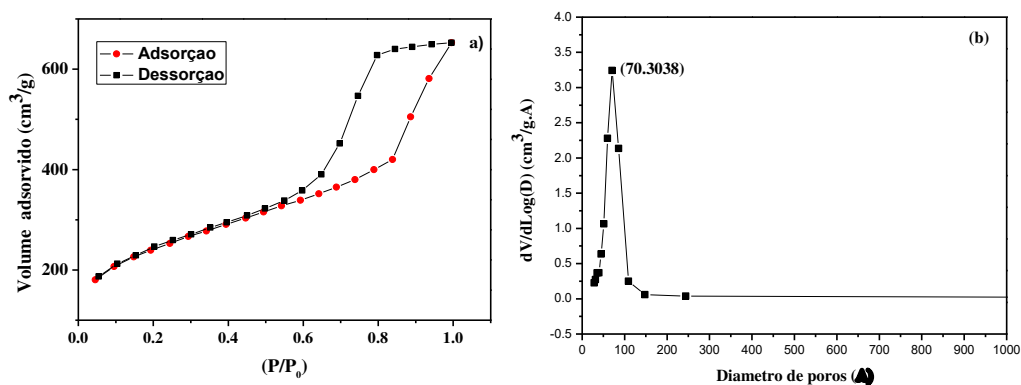
Fonte: Autoria própria (2022).

De acordo com a Tabela 10, observou-se que o plano (1 0 0) refletiu espaçamento interplanar (d) e parâmetro de arranjo hexagonal (a₀) relativamente menores que os encontrados por Zhao et al. (1998b). De fato, foi observado que a síntese com presença do co-solvente etanol realizada por Costa (2015) constatou uma alteração nos parâmetros cristalográficos com a adição do etanol.

4.2.2 Fisissorção de N₂ (Método B.E.T)

A Figura 21 apresenta as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de volume de poro da peneira molecular mesoporosa SBA-15.

Figura 21- a) Curvas de adsorção e dessorção da peneira molecular SBA-15 e b) distribuição de volume de poro



Observa-se na Figura 21a que a peneira molecular SBA-15 apresenta isoterma do tipo IV e loop de histerese H1. A isoterma exibiu uma inflexão acentuada em uma pressão relativa P/P_0 na faixa de 0,6 - 1,0 característica da condensação capilar dentro de poros uniformes, que é típico de materiais mesoporosos ordenados, com sistemas de poros cilíndricos e tamanho de poros uniforme (PARLETT et al., 2022; THOMMES et al., 2015). A distribuição de tamanho de poro na Figura 21b revelaram macroporos unimodais com diâmetros médios de 70,30 Å.

A Tabela 11 apresenta as propriedades texturais da peneira molecular mesoporosa SBA-15.

Tabela 11 - Propriedades texturais da peneira molecular SBA-15

Peneira Molecular	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p (Å)
SBA-15	867	563	0,130	0,737	0,867	70,30
SBA-15 (ZHAO et al., 1998b)	820	-	-	-	1,03	77,00

Fonte: Autoria própria (2022).

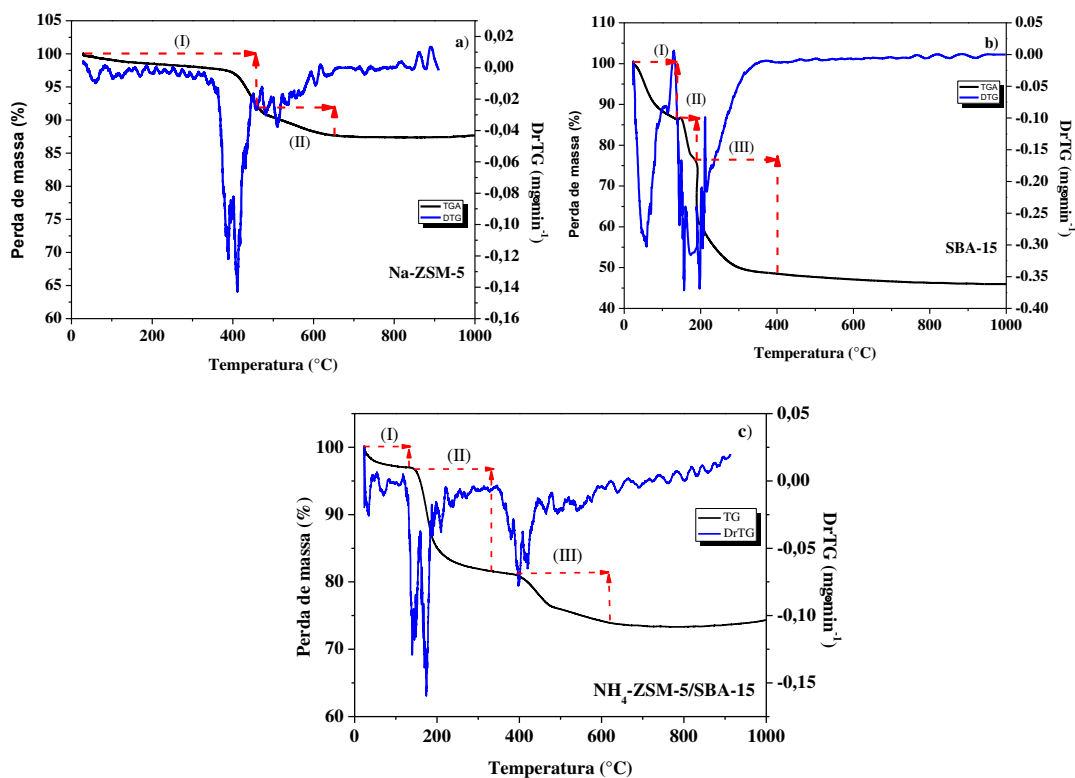
De acordo com a Tabela 11, a peneira molecular SBA-15 exibiu alta área superficial específica, o que é esperado para esse tipo de material e está alinhado com os dados encontrados por Zhao et al. (1998b).

4.3 Caracterizações do suporte micro-mesoporoso H-Z/S e dos catalisadores do tipo $x\text{-MoO}_3/\text{HZ/S}$

4.3.1 Termogravimetria e derivada termogravimétrica (TG/DTG)

Os termogramas das peneiras moleculares Na-ZSM-5, SBA-15, do suporte $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$ e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ não calcinados estão apresentados na Figura 22 e 23. Essa técnica permite encontrar as condições ideais para a calcinação dos materiais, de forma que todo direcionador seja removido da estrutura.

Figura 22 –Termogramas das peneiras moleculares a) Na-ZSM-5, b) SBA-15 e do suporte micro-mesoporoso c) $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$



A partir da Figura 22a observa-se que a zeólita Na-ZSM-5 obteve dois eventos de perdas mássicas que correspondem: a saída de água fisissorvida nos poros (I), e a eliminação do direcionador de estrutura hidróxido de tetrapropilâmonio- TPAOH (II).

A peneira molecular SBA-15 (Figura 22b) apresentou três eventos: (I) a perda de água fisissorvida e materiais voláteis nos poros da peneira, (II) decomposição do direcionador orgânico copolímero tribloco Pluronic - P₁₂₃ e a (III) condensação de grupos silanóis restantes.

O suporte $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$ (Figura 22c) apresentou curvas termogravimétricas referentes a três eventos de perda de massa. O primeiro evento (I) é referente a dessorção de água fisissorvida e materiais voláteis nos poros do suporte micro-mesoporoso. O segundo evento (II) que corresponde a decomposição do direcionador P_{123} . O terceiro evento (III) referente a condensação de grupos silanóis restantes e também pode estar atribuída à decomposição oxidativa do direcionador orgânico TPAOH presente nos poros do suporte (FERNANDES et al., 2016; WU et al., 2013). Como pode ser visto, na Figura 22c, a partir da faixa de 550 °C a perda mássica torna-se praticamente inalterada, o que levou a adotar a temperatura de 550 °C como temperatura de calcinação para o suporte $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$.

A Tabela 12 apresenta as faixas de temperaturas e as perdas de massa correspondentes à Na-ZSM-5 , SBA-15 e o suporte H-Z/S .

Tabela 12 – Perdas de massa das peneiras moleculares a) Na-ZSM-5 , b) SBA-15 e c) do suporte $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$

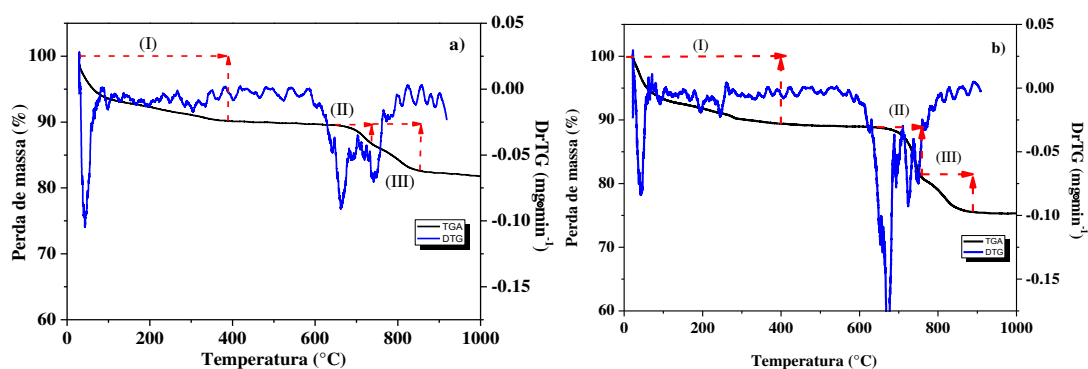
Suporte	Faixa de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			Perda de Massa (%)		
	(I)	(II)	(II)	(I)	(II)	(III)
Na-ZSM-5	27 - 457	457 - 651	-	7,96	4,38	-
SBA-15	25 - 137	137 - 187	187 - 400	12,97	9,87	28,27
$\text{NH}_4\text{-Z/S}^*$	25 - 132	140 - 332	392 - 620	2,97	12,22	7,08

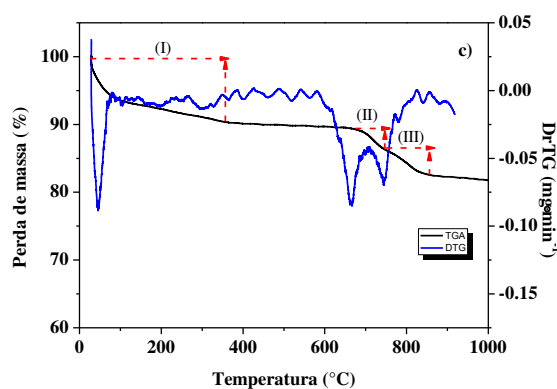
* $\text{NH}_4\text{-ZSM-5/SBA-15}$

Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 23 (a, b, c) apresenta os termogramas dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ não calcinados (onde $x=6, 9$ e 12% em massa).

Figura 23 – Termogramas dos catalisadores heterogêneos a) $6\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$, b) $9\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ e c) $12\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$





Na Figura 23 (a, b, c) observam-se os termogramas dos catalisadores 6_MoO₃/H-Z/S, 9_MoO₃/H-Z/S e 12_MoO₃/H-Z/S. Todos os catalisadores apresentaram três eventos correspondentes a perda de massa. O primeiro evento (I) corresponde a eliminação da água adsorvida nos poros dos catalisadores e a decomposição dos íons amônio presentes no sal de molibdato de amônio. O segundo e terceiro evento (II) e (III) apresentam perda de massa relacionadas a fusão e evaporação do MoO₃ (ZARE et al., 2017). A TG/DTG confirmam a escolha ideal da temperatura de calcinação. Todos os catalisadores apresentaram estabilidade térmica entre aproximadamente 400 e 600 °C. A Tabela 13 apresenta as faixas de temperaturas e as perdas de massa correspondentes a cada catalisador.

Tabela 13– Perdas de massa dos catalisadores x_MoO₃/H-Z/S

Catalisador	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
6_MoO ₃ /H-Z/S	28 - 389	646 - 736	736 - 857	9,83	2,60	4,34
9_MoO ₃ /H-Z/S	24 - 397	644 - 756	756 - 888	10,68	7,85	5,28
12_MoO ₃ /H-Z/S	26 - 356	673 - 747	747 - 856	10,22	3,07	3,90

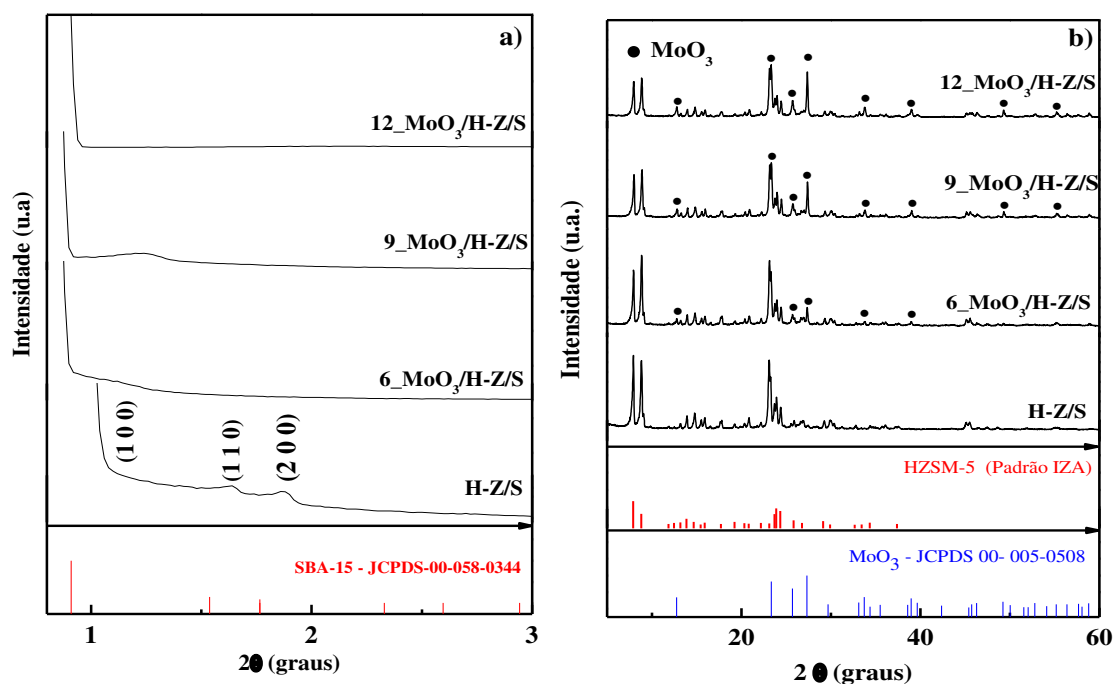
Fonte: Autoria própria (2022).

4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 24 apresenta os difratogramas do suporte H-Z/S e dos catalisadores x_MoO₃/H-Z/S na faixa de $2\theta = 0,5 - 3^\circ$ e $2\theta = 7 - 60^\circ$.

Figura 24 - Difratomogramas do suporte H-Z/S e dos catalisadores x

_MoO₃/H-Z/S



Como pode ser visto na Figura 24a, na faixa de $2\theta = 0,5 - 3^\circ$ o suporte H-Z/S apresentou três reflexões distintas correspondentes aos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) que são características de uma estrutura mesoporosa hexagonal bidimensional altamente ordenada, que indica que a estrutura porosa uniforme da SBA-15 foi formada (WU et al., 2015). Ao comparar os difratogramas da SBA-15 mostrado na Figura 20, tanto o suporte H-Z/S quanto os catalisadores x_MoO₃/H-Z/S apresentaram difratogramas semelhantes ao conservar o maior pico de intensidade atribuído a reflexão do plano (1 0 0) sugerindo que a SBA-15 foi mantida em cada amostra após a formação do suporte micro-mesoporoso.

Após a incorporação do MoO₃ os picos de difração (1 0 0) e (2 0 0) desapareceram. É possível observar que a posição do pico de difração referente ao plano (1 0 0) se deslocou para um ângulo mais baixo tanto para o suporte micro-mesoporoso quanto para os catalisadores x_MoO₃/H-Z/S. Isso se deve provavelmente ao fato de que a ZSM-5 e partículas de MoO₃ adentraram nos canais dos poros da estrutura mesoporosa da SBA-15 (LUO; HUANG; CHEN, 2017).

A Figura 24b apresentou os picos de difração na faixa de $2\theta = 7 - 60^\circ$ para o suporte H-Z/S e os catalisadores x_MoO₃/H-Z/S. Os cinco picos característicos predominantes da zeólita H-ZSM-5 (KIM; LAUTERBACH, 2021; WANG et al.,

2021a) foram observados no suporte H-Z/S e nos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ nas posições em 7,8, 8,8, 23,1, 23,9, 24,4°, referentes aos planos (0 1 1), (2 0 0), (3 3 2), (3 0 3) e (1 3 3) com auxílio do banco de dados do *International Zeolite Association* (IZA). Observou-se também na Figura 24b picos que indicam a presença de planos cristalinos atribuídos as espécies da fase $\alpha\text{-MoO}_3$, cuja estrutura é ortorrômbica, os quais foram identificados conforme a biblioteca do *International Center for Diffractional Data* (JCPDS), com o auxílio da carta cristalográfica N° JCPDS 00-005-0508.

Verificou-se que com o aumento do teor das espécies de MoO_3 ocorreu o aumento da intensidade dos picos, o que pode indicar o surgimento das fases cristalinas correspondentes ao MoO_3 na superfície da estrutura H-Z/S (FIGUEIREDO et al., 2022).

A Tabela 14 apresenta os parâmetros cristalográficos calculados para a fase ortorrômbica da zeólita no suporte H-Z/S e nos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$. O tamanho do cristalito foi calculado pela fórmula de Scherrer.

Tabela 14- Parâmetros cristalográficos do suporte H-Z/S e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$

Amostras	CR** (%)	TC*** (nm)	Parâmetro de rede			Volume (Å ³) V
			a	b	c	
ZSM-5 calcinada (IZA)*	--	--	19,88	20,11	13,37	
H-Z/S	68,34	42,70	19,89	21,22	13,48	5689
6_ $\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}$	66,27	48,49	19,89	20,04	13,49	5377
9_ $\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}$	56,37	27,05	19,87	20,10	13,50	5392
12_ $\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}$	54,06	25,91	19,92	19,52	13,51	5253

*Parâmetros de rede da ZSM-5 calcinada conforme o banco de dados fornecido pelo *International Zeolite Association* (IZA).

**Cristalinidade Relativa

***Tamanho Médio de Cristalito

Fonte: Autoria própria (2022).

Observou-se através da Tabela 14 que os valores de cristalinidade relativa do suporte H-Z/S e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ foram reduzidos em comparação com a cristalinidade da $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ apresentada na Tabela 8, e isso pode ser atribuído à introdução da fase mesoporosa que recobre a zeólita e a incorporação do MoO_3 na superfície do suporte, causando uma redução da cristalinidade.

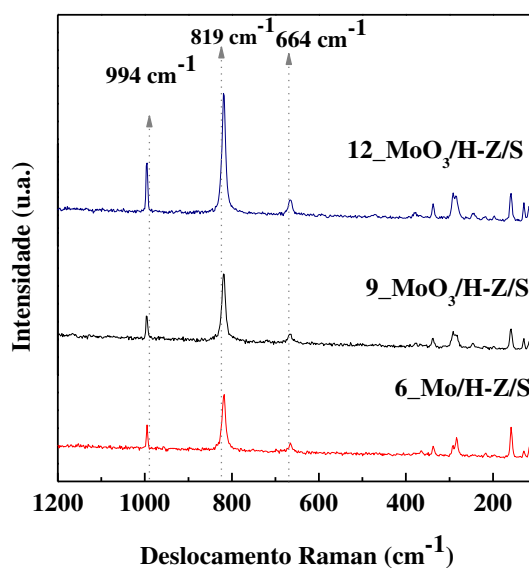
Verificou-se também que o tamanho do cristalito correspondente à fase do suporte H-Z/S diminuiu conforme o aumento das espécies de MoO₃ na estrutura do suporte, indicando a formação do MoO₃ cristalino na superfície do suporte, uma vez que os picos da fase ativa se tornam mais intensos e encontra partida os da fase suporte diminuem. Apenas o 6_MoO₃/H-Z/S apresentou aumento no tamanho do cristal, que pode ser associado a um possível aglomerado de espécies de MoO₃ na superfície do cristalito do suporte, o que levou a um menor diâmetro de poro (Dp) do catalisador 6_MoO₃/H-Z/S como apresenta a Tabela 16.

Os parâmetros de rede foram comparados com a base de dados do *International Zeolite Association* (IZA). Verificou-se que o parâmetro da célula unitária dos catalisadores foi ligeiramente modificado quando comparado ao do suporte H-Z/S, o que indica a presença de espécies de MoO₃ dentro do suporte micro-mesoporoso, conseqüentemente, uma ligeira contração do volume da rede da zeólita foi notada para todos os catalisadores (MANNEI et al., 2017).

4.3.3 Espectroscopia Raman

O espectro Raman dos catalisadores x_MoO₃/H-ZS são mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Espectro Raman dos catalisadores x_MoO₃/H-ZS



A partir da Figura 25 que mostra os espectros Raman na faixa de 1200 à 100 cm^{-1} , pode-se observar três modos vibracionais nas bandas em 664 cm^{-1} , 819 cm^{-1} e 994 cm^{-1} que identificam a fase ortorrômbica, de alongamento assimétrico (Ag, vs Mo=O), e simétrico (Ag, vs Mo=O) das ligações duplas terminais Mo=O e vibrações de alongamento assimétrico (B2g, B3g, vs O-Mo-O) (CHEN; LI; TANG, 2016). Liu et al. (2015) identificaram três modos vibracionais nas bandas em 673 cm^{-1} , 822 cm^{-1} e 999 cm^{-1} confirmando a fase ortorrômbica do MoO_3 . Dessa forma, verificou-se que as bandas identificadas no Raman correspondem a partículas de MoO_3 dispersas em diferentes níveis de massa, sendo que quanto menor a quantidade de MoO_3 presente na estrutura do suporte H-Z/S menos intenso tornaram-se as bandas do Raman, sugerindo que para menores percentuais de MoO_3 há uma maior migração interna de MoO_3 para o interior da estrutura do suporte H-Z/S.

4.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) ou (XRF/EDX)

Essa técnica foi realizada para determinação da composição química semiquantitativa da zeólita NH_4 -ZSM-5, da SBA-15, do suporte H-Z/S e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ e os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Propriedades químicas da zeólita NH_4 -ZSM-5, da SBA-15, do suporte H-Z/S e dos catalisadores do tipo $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ (onde $x=6, 9, 12\%$)

Amostras	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	MoO_3 (%)	Outros (%)
NH_4 -ZSM-5	95,75	3,24	29,55	-	1,01
SBA-15	99,40	-	-	-	0,60
H-Z/S	97,40	1,87	52,11	--	0,73
6_ $\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}$	94,90	1,64	57,87	3,37	0,09
9_ $\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}$	91,02	1,67	54,50	7,21	0,10
12_ $\text{MoO}_3/\text{H-Z/S}$	88,01	1,74	50,58	10,16	0,09

Fonte: Autoria própria (2022).

De acordo com a Tabela 15 observou-se que o suporte H-Z/S e os catalisadores apresentaram alto percentual de óxido de silício (SiO_2) e baixo percentual de óxido de alumínio (Al_2O_3) na estrutura, o que confere uma alta razão Si/Al, isso corrobora ao fato

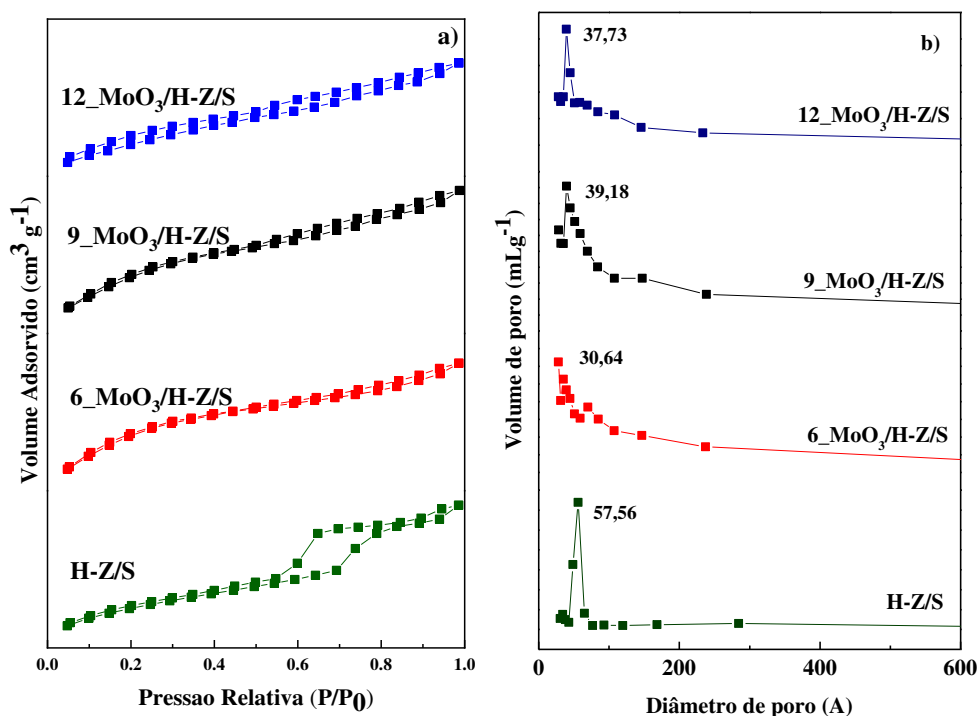
que a SBA-15 se trata de um material a base de sílica e a zeólita $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ possui em sua composição molar a presença de SiO_2 e Al_2O_3 , que é característico da estrutura dessa zeólita (KIM; LAUTERBACH, 2021).

Apesar dessa análise ser semiquantitativa, os resultados confirmaram a presença de MoO_3 nos catalisadores sintetizados, ratificando a impregnação sobre o suporte H-Z/S. A percentagem referente a outros elementos pode estar relacionada com a presença de contaminantes ou derivados de reagentes. Em relação à concentração dos óxidos impregnados, observou-se que os teores reais dos óxidos que foram determinados pela análise de EDX foram menores que as concentrações teóricas.

4.3.5 Fisissorção de N_2 (Método B. E. T)

A Figura 26 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (a) e o gráfico de distribuição do tamanho de poro (b) do suporte H-Z/S e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$ (onde $x = 6, 9, 12\%$).

Figura 26– a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e b) distribuição do diâmetro de poro do suporte H-Z/S e dos catalisadores $x\text{-MoO}_3/\text{H-Z/S}$



Como pode ser visto na Figura 26a, as curvas de adsorção e dessorção para o suporte H-Z/S exibiram isoterma do tipo IV com loop de histerese H1, devido a etapa de condensação capilar à pressão relativa entre $0,5 < P/P_0 < 0,8$. Conforme definido pela classificação IUPAC, essa isoterma é típica de materiais mesoporosos com arranjo de poros hexagonal (THOMMES et al., 2015), e em relação à SBA-15 na Figura 21, verifica-se uma redução no loop de histerese na pressão relativa de $0,6 < P/P_0 < 1,0$ para $0,5 < P/P_0 < 0,8$, indicando o preenchimento da fase mesoporosa pela incorporação da ZSM-5. Isso evidencia que houve a formação do suporte H-Z/S.

Para os catalisadores $x_MoO_3/H-Z/S$ observou-se que as curvas de adsorção continuaram sendo do tipo IV, porém houve uma redução no loop de histerese, o qual caracterizou-se como sendo do tipo H4. Essa mudança evidente na forma do loop de histerese é provavelmente devido à adição de MoO_3 na fase mesoporosa da H-Z/S (LUO; HUANG; CHEN, 2017). A Figura 26b mostrou uma distribuição de poro unimodal na faixa de mesoporos com diâmetros médios de 37,73 à 57,56 Å.

A Tabela 16 apresenta as propriedades texturais do suporte micro-mesoporoso H-Z/S e dos catalisadores $x_MoO_3/H-Z/S$ (onde $x = 6, 9, 12$).

Tabela 16 - Propriedades texturais do suporte H-Z/S e dos catalisadores do tipo $x_MoO_3/H-Z/S$

Suportes	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	S_{micro} (m^2g^{-1})	S_{ext}^b (m^2g^{-1})	V_{micro}^c (cm^3g^{-1})	V_{meso}^d (cm^3g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	D_p^e (Å)
H-Z/S	468,51	276,84	191,68	0,12	0,22	0,34	56,04
6_ MoO_3 /H-Z/S	304,24	207,14	62,64	0,10	0,06	0,16	28,13
9_ MoO_3 /H-Z/S	287,21	189,25	64,05	0,09	0,04	0,13	39,69
12_ MoO_3 /H-Z/S	263,56	169,06	65,36	0,08	0,04	0,12	39,45

^a Área superficial específica calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET);

^b Área superficial externa calculada pelo método t-plot;

^c Volume de microporos calculado pelo método t-plot;

^d Volume cumulativo de dessorção calculado pelo método Barrett- Joyner -Holenda (BJH);

^e Diâmetro de poro calculado pelo método Barrett- Joyner -Holenda (BJH).

Fonte: Aatoria própria (2022).

Como observado na Tabela 16, as áreas específicas diminuem significativamente com o aumento da quantidade de MoO_3 . É perceptível que o volume de mesoporos decaem mais drasticamente, enquanto o volume de microporos permanece praticamente constante à medida que a quantidade de MoO_3 aumenta. Isso indica que as espécies ativas de MoO_3 estão localizadas nas áreas mesoporosas da estrutura, o que corrobora com os resultados das isotermas de adsorção e dessorção e também dos difratogramas de raios X. Portanto, o aumento da quantidade de MoO_3 ocasiona o preenchimento da

fase mesoporosa do suporte H-Z/S resultando em baixa área de superfície específica (GONZÁLEZ et al., 2018) e redução nos diâmetros de poros conforme mostrado na Tabela 15.

Luo et al. (2017) ao sintetizarem o compósito $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5-SBA-15}$, constataram que o aumento de dióxido de titânio (TiO_2) na estrutura micro-mesoporosa ocasionou o preenchimento dos mesoporos, diminuindo a área superficial específica do compósito.

4.4 Avaliação catalítica

4.4.1 Especificação dos óleos obtidos

Os resultados de rendimento de ésteres metílicos, densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez dos óleos transesterificados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Rendimento de ésteres metílicos, densidade e índice de acidez dos óleos obtidos

Ensaio	Fatores			Rendimento de ésteres metílicos (%)	Densidade (kg m ⁻³)	Viscosidade (mm ² /s)	Índice de Acidez (mg KOH·g ⁻¹)
	MoO ₃ (%)	Tempo (h)	Razão Molar M:O				
1	6	2	20:1	73,60	886,4	4,87	1,92
2	6	4	20:1	79,20	882,6	4,36	2,22
3	12	2	20:1	78,80	881,9	4,27	1,91
4	12	4	20:1	76,60	882,2	4,31	2,88
5	6	2	10:1	64,50	893,1	6,11	2,80
6	6	4	10:1	60,80	894,3	6,15	2,79
7	12	2	10:1	74,20	890,6	5,91	2,76
8	12	4	10:1	65,60	888,8	5,34	3,02
9	9	3	15:1	75,90	884,1	4,52	3,18
10	9	3	15:1	75,30	884,05	4,53	3,40
11	9	3	15:1	75,10	884,75	4,60	2,58
Óleo de soja					920	29,21	0,00
Resolução ANP N° 45: Rendimento de ésteres (%): > 96,5; Densidade (kg.m ⁻³): 850 – 900; Viscosidade (mm ² /s): 4 -6; Índice de acidez (mg.KOH.g ⁻¹): 0,50.							

4.4.1.2 Efeito do percentual de MoO₃

A Tabela 17 mostra os resultados dos rendimentos de ésteres metílicos obtidos a partir do planejamento fatorial. O MoO₃ possui sítios ácidos de Lewis que favorecem à interação entre a superfície do catalisador e os reagentes (MOHEBBI et al., 2020). A interação/adsorção entre os sítios ativos de Lewis com as moléculas de álcool em uma reação de transesterificação auxilia o mecanismo de reação, levando à conversões de triglicerídeos em ésteres (CORDEIRO et al., 2011).

Nota-se que houve um aumento no rendimento de ésteres metílicos à medida que o percentual de MoO₃ aumentou no suporte catalítico, o que é naturalmente esperado, devido ao aumento do número de sítios ácidos com o aumento do teor de MoO₃. No entanto, o aumento do teor de MoO₃ de 9 para 12 (% em massa) no suporte H-Z/S não aumentou significativamente o rendimento de ésteres metílicos. A explicação pode ser retirada das análises texturais, que mostraram que o aumento de MoO₃ no suporte causa a redução da área superficial específica (SBET) devido ao acúmulo de MoO₃, diminuindo a acessibilidade aos sítios ativos. O volume total e o diâmetro dos poros destes 2 catalisadores são praticamente iguais, o que explica o desempenho catalítico muito próximo.

Figueiredo et al. (2022) constataram que o aumento do percentual de MoO₃ aumentou o rendimento de ésteres metílicos. Eles sintetizaram catalisadores com diferentes percentuais de MoO₃ impregnados na Al-SBA-15. Posteriormente, os catalisadores impregnados com 5, 10 e 15% em massa de MoO₃ foram testados na reação de transesterificação do óleo de soja e o desempenho catalítico foi avaliado através de um planejamento fatorial 2²+ 3 pontos centrais. O maior rendimento de biodiesel (98%) foi atingido com o catalisador impregnado com 10% de MoO₃ utilizando 3 horas de reação. O catalisador foi reutilizado por mais cinco ciclos e após isso, o rendimento do biodiesel diminuiu de 98 para 62%.

4.4.1.1 Efeito do tempo de reação

A reação de transesterificação foi realizada durante diferentes tempos de reação. O rendimento de ésteres metílicos aumentou em torno de 7% com o aumento do tempo de reação na faixa do nível experimental do catalisador 6_MoO₃/H-Z/S (ensaios 1 e 2).

O rendimento de ésteres metílicos com o catalisador 12_MoO₃/H-Z/S durante 4 h de tempo de reação (tempo mais longo) não foi expressivamente maior do que o rendimento com o catalisador 9_MoO₃/H-Z/S usado por 3 h de tempo de reação, indicando que o tempo de reação nesta faixa de nível experimental não afetou fortemente no rendimento de ésteres metílicos.

Feyzi e Norouzi (2016). utilizaram um catalisador heterogêneo Ca/Fe₃O₄@SiO₂ na transesterificação do óleo de girassol com metanol e utilizaram diferentes tempos de reação (1, 2, 3, 4, 5, 6 h). Eles observaram que a conversão aumentou até 5 h quando a reação praticamente atingiu o equilíbrio. A maior conversão de triglicerídeos foi de 97% para o tempo de reação de 5 h. Eles constataram que o aumento do tempo de reação aumentou o rendimento de biodiesel, porque consequentemente o tempo de contato entre os reagentes aumentou, porém, ao atingir 5 h de reação não houve efeito sobre o rendimento do biodiesel, uma vez que a condição de equilíbrio foi atingida.

4.4.1.3 Efeito da razão molar álcool: óleo

A razão molar é um dos parâmetros que mais afeta conversão do biodiesel (HOSSAIN et al., 2018). A transesterificação de triglicerídeos com álcool é uma reação reversível e a conversão em ésteres aumenta com a introdução de quantidades excessivas de metanol, que conduz a reação na direção de ésteres metílicos, minimizando a reação inversa (BOORAMURTHY et al., 2020; MOHEBBI; ROSTAMIZADEH; KAHFOROUSHAN, 2020).

Conforme mostrado na Tabela 17, o aumento da razão molar metanol/óleo favoreceu o rendimento de ésteres metílicos em todas as faixas de níveis experimentais. Ao aumentar a proporção molar de metanol:óleo de 10:1 para 15:1 aumenta o rendimento de ésteres. Observou-se que praticamente não houve alteração no rendimento de biodiesel quando a razão molar metanol/óleo aumentou de 15:1 para 20:1. Observa-se que os maiores rendimentos de biodiesel (79,2% e 78%) foi obtido usando uma relação molar metanol:óleo de 20:1, o que indica que nessa faixa experimental, a proporção molar mais alta favoreceu a reação para melhores rendimentos de biodiesel.

4.4.2 Composição química dos ésteres metílicos

Os perfis dos cromatogramas dos biodieseis obtidos são apresentados na Figura 27. A composição dos ésteres metílicos do biodiesel produzido foi calculada a partir da Equação 13 e é dada na Tabela 18.

Figura 27 - Cromatogramas dos biodieseis (sigla: C16:0 - palmitato de metila; C17:0 - heptadecanoato de metila (padrão interno); C18:0 - estearato de metila; C18:1 - oleato de metila; C18:2 - linoleato de metila; C18:3 - metil linoleato)

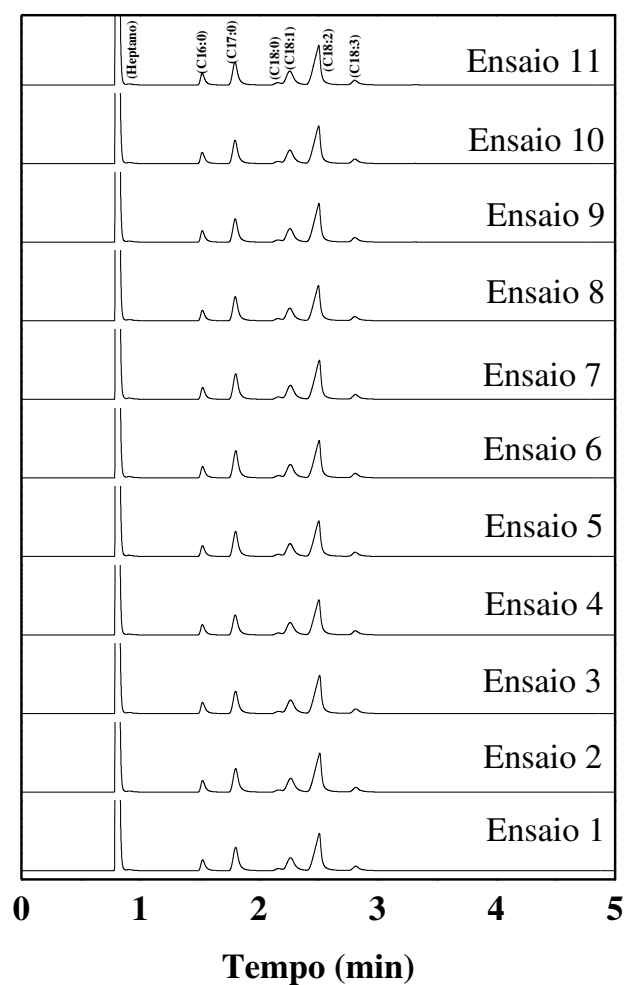


Tabela 18 - Composição química do biodiesel

Ensaio	Composição de ésteres metílicos					
	[C16:0]	[C18:0]	[C18:1]	[C18:2]	[C18:3]	Outros
1	11,02	3,49	21,77	54,88	6,74	2,11
2	11,12	3,74	22,01	55,88	6,59	0,66
3	10,75	3,35	21,54	54,61	6,64	3,12
4	10,84	3,50	21,62	54,30	6,24	3,51
5	11,01	3,40	21,44	53,88	6,56	3,72
6	11,41	3,59	22,30	55,61	6,74	0,35
7	11,35	3,54	22,26	55,71	6,83	0,30
8	11,34	3,64	22,04	55,06	6,69	1,22
9	11,01	3,45	22,02	55,07	5,70	2,74
10	11,04	3,45	21,98	55,03	6,65	1,85
11	11,13	3,75	22,00	55,87	6,60	0,64

Fonte: Autoria própria (2022).

De acordo com a Figura 27 e a Tabela 18, observou-se que em todos os ensaios de biodiesel foram encontrados ácidos graxos com as seguintes composições químicas: ácidos graxos poliinsaturados linoléico (C18:2; 53–55%) e linolênico (C18:3; 5–6%); ácido graxo insaturado oleico (C18:1 - 21–22%) e ácidos graxos saturados palmítico (C16:0; 10-11%) e esteárico (18:0, 3%). Os componentes mais comuns encontrados no óleo de soja para produção de biodiesel são (SINGH et al., 2019): ácido oleico (20-30%), ácido linoléico (50-60%), ácido palmítico (6-10%), ácido esteárico (2-5%) e ácido linolênico (5- 11%). Dessa forma, o óleo transesterificado que foi produzido neste trabalho possui uma composição típica de biodiesel de soja de acordo com a literatura.

4.4.3 Densidade, Viscosidade e Índice de Acidez

A densidade, a viscosidade cinemática e o índice de acidez são propriedades importantes para caracterização de ésteres metílicos. Valores de densidade acima da norma leva a formação de uma mistura rica de ar/combustível aumentando a emissão de poluentes, valores abaixo da norma leva a formação de uma mistura pobre provocando perda de potência do motor e aumento do consumo do combustível. A viscosidade está

diretamente ligada a conversão do biodiesel. Uma viscosidade muito elevada indicará que a reação não ocorreu, além de ocasionar um aumento do trabalho da bomba de combustível. Uma acidez elevada poderá ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, provocando a rotura dos mesmos (BARROS, 2017).

De acordo com as normas EN ISO 367/12185 (ASTM D1298), EN 14104 (ASTM D664) (SINGH et al., 2019) e a Resolução ANP N° 45, os valores de densidade para todos os ensaios ficaram dentro dos limites estabelecidos. A densidade do biodiesel é uma propriedade que aumenta dependendo da composição do biodiesel. Um aumento no comprimento na cadeia de carbono, número de carbono ou peso molecular do biodiesel reduz a sua densidade, enquanto que o aumento do grau de insaturação aumenta a densidade (ANAND; RANJAN; MEHTA, 2010). As Tabelas 17 e 18 mostram que não houveram grandes variações nas composições químicas entre os ensaios, o que conseqüentemente levou a densidades próximas, sem muitas variações.

A viscosidade dos óleos obtidos está de acordo com as normas, com exceção dos ensaios 5 e 6 que tiveram valores de viscosidade um pouco acima da faixa recomendada. Isso pode ser devido a não quebra da cadeia do triglicerídeo através da reação de transesterificação resultando em baixas conversões (CUNHA, 2008) e conseqüentemente menores rendimentos, o qual é possível confirmar através da Tabela 17, a qual mostra que os menores rendimentos possuem os maiores valores de viscosidade.

O índice de acidez para todos os ensaios ficou acima das normas estabelecidas. Uma possível causa para dos altos valores de índice de acidez pode ser devido a lixiviação do MoO_3 para o meio reacional, pois tal molécula possui acidez elevada. Figueiredo (2022) e Cardoso (2022) apresentaram elevada acidez nos óleos obtidos, o qual possivelmente foi causado pela lixiviação do molibdênio na reação de transesterificação de óleo de soja.

4.5 Análise estatística dos dados

A partir dos dados da Análise de Variância (ANOVA) apresentados na Tabela 19, foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes (quantidade de MoO_3 , tempo de reação e razão molar metanol: óleo) sobre a variável dependente (rendimento

de ésteres metílicos), utilizando o intervalo de 95% de confiança e nível de significância $\alpha = 0,05$.

Tabela 19 – ANOVA do rendimento de ésteres metílicos (%)

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados Ajustada (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor de P	Valor de F
A = MoO₃ (%)	1	36,551	36,551	0,005	210,870
B = Tempo (h)	1	9,901	9,901	0,017	57,120
C = Razão Molar M:O	1	232,201	232,201	0,001	1339,620
AxB	1	20,161	20,161	0,008	116,310
BxC	1	30,811	30,811	0,006	177,760
AxC	1	17,701	17,701	0,010	102,120
AxBxC	1	1,051	1,051	0,133	6,06
Curvatura	1	31,024	31,024	0,006	178,98
Erro	2	0,347	0,173	-	-
Total	10	379,749	-	-	-
R² (%) = 99,91	R = 0,9995				

Fonte: Autoria própria (2022).

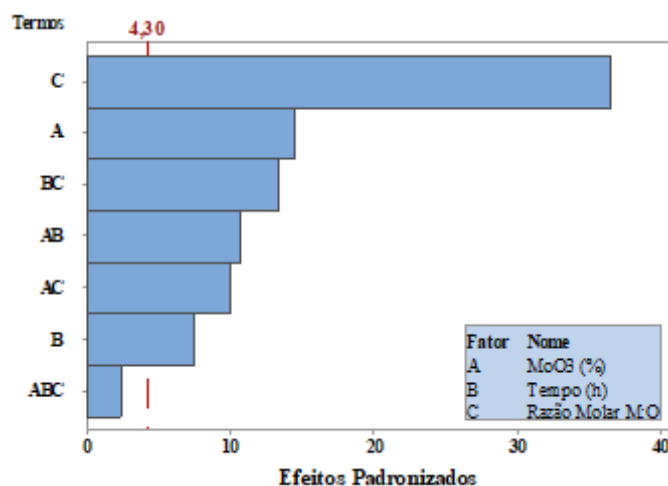
A Tabela 19 apresenta a ANOVA com a análise dos principais efeitos e interações, onde determinou-se os fatores e interações que foram significativos na variável resposta (rendimento de ésteres metílicos). Os valores de P e o teste F são usados como uma ferramenta para verificar a significância dos fatores correspondentes.

Para o teste F, utilizou-se a tabela de distribuição de Snedecor ($\alpha = 0,05$). A significância dos fatores é estabelecida para valores de P menores que o nível de significância ($\alpha = 0,05$). Quanto menores forem os valores de P, maior será a significância do fator correspondente. Isso implica que a variável que mais influenciou o rendimento do biodiesel foi a razão molar metanol/óleo, seguida do percentual de MoO₃ e do tempo de reação. As interações entre dois dos 3 fatores são todas significativas, enquanto a interação entre os 3 fatores não é significativa no intervalo do

planejamento fatorial usado. Este resultado é destacado no diagrama de Pareto na Figura 28.

A Figura 28 apresenta o diagrama de Pareto, o qual expressa a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, utilizando um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Figura 28 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados ($\alpha = 0,05$)



Na Figura 28 é possível observar que os termos referentes à razão molar metanol: óleo, percentual de MoO_3 e tempo de reação e os termos de interação de 2 fatores foram significativos no rendimento de ésteres, como dito anteriormente. A Figura 28 também mostra o grau de significância dos fatores no rendimento de biodiesel, logo, percebe-se que a razão molar metanol: óleo influenciou fortemente na variável resposta. De fato, os maiores valores de rendimento são obtidos quando a razão molar metanol: óleo é aumentada.

A curvatura também é significativa, indicando assim que um modelo quadrático (uma metodologia de resposta de superfície) deve ser usado para encontrar as condições ótimas para maximizar o rendimento do biodiesel.

O coeficiente de determinação (R^2) avalia a qualidade do ajuste obtido, ou seja, determina se o modelo ajusta bem aos dados. Quanto mais alto o valor de R^2 melhor o modelo ajusta seus dados. Já o coeficiente de correlação (R) exprime o grau de correlação entre os dados coletados. A Tabela 18 apresenta um coeficiente de determinação R^2 de 99,91% que indica o percentual que o modelo consegue explicar e

um coeficiente de correlação ($R = 0,9995$) indicando uma forte correlação entre os dados.

A equação de regressão que representa os dados experimentais relacionando o rendimento de ésteres metílicos (Y) com as variáveis independentes é apresentada na Equação 14.

$$Y=52,20+2,70A-5,50B+0,14C-0,167AB-0,0267AC+0,610BC-0,02417ABC \quad (14)$$

A Equação 14 ilustra os efeitos das diferentes variáveis de reação na resposta. O sinal positivo de cada termo representa um efeito sinérgico, enquanto o sinal negativo representa um efeito antagônico (EL-GENDY et al., 2015). Como o termo de interação entre os 3 fatores não é significativo, ele foi removido e a regressão final resultante é mostrada na Equação 15:

$$Y=42,41+3,788A-2,240B+0,792C-0,5292AB-0,0992AC+0,3925BC \quad (15)$$

Os rendimentos experimentais e previstos de ésteres metílicos foram mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores de rendimentos de ésteres metílicos (%)

Ensaio	Rendimento de ésteres (%)		
	Experimental	Previsto	Erro Residual
1	73,60	73.59	0.01
2	79,20	79.19	0.01
3	78,80	78.78	0.02
4	76,60	76.57	0.03
5	64,50	64.49	0.01
6	60,80	60.79	0.01
7	74,20	74.19	0.01
8	65,60	65.58	0.02
9	75,90	71.65	4.25
10	75,30	71.65	3.65
11	75,10	71.65	3.45

Fonte: Autoria própria (2022).

Os rendimentos previstos de ésteres metílicos são próximos dos valores obtidos experimentalmente (Tabela 20), apresentando uma pequena diferença entre os valores. Com isso, observa-se que o modelo adotado representou de forma satisfatória os dados experimentais, visto que o valor de $R^2 = 99,91\%$ obtido na ANOVA (Tabela 19), representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo.

Os gráficos de contorno são mostrados para condições fixas de percentual de MoO_3 (Figura 29), tempo de reação (Figura 30) e razão molar M:O (Figura 31).

Figura 29 - Gráfico de contorno do rendimento de biodiesel em função do tempo de reação (h) e razão molar M:O a um teor fixo de MoO_3 (% em massa) de (a) 6%, (b) 9 % e (c) 12%

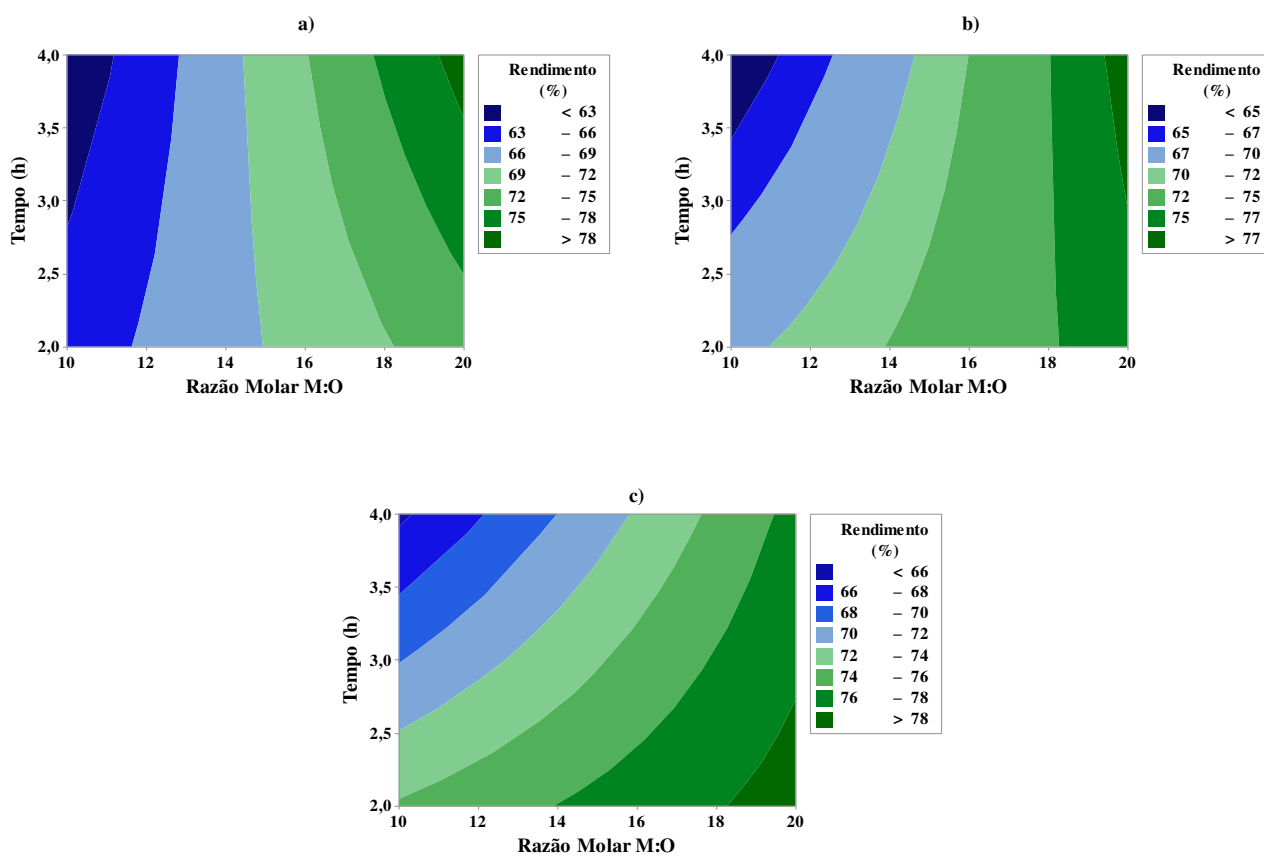


Figura 30 - Gráfico de contorno do rendimento de biodiesel em função do teor de MoO_3 (% em massa) e razão molar M:O em tempo de reação fixo de (a) 2 h, (b) 3 h e (c) 4 h

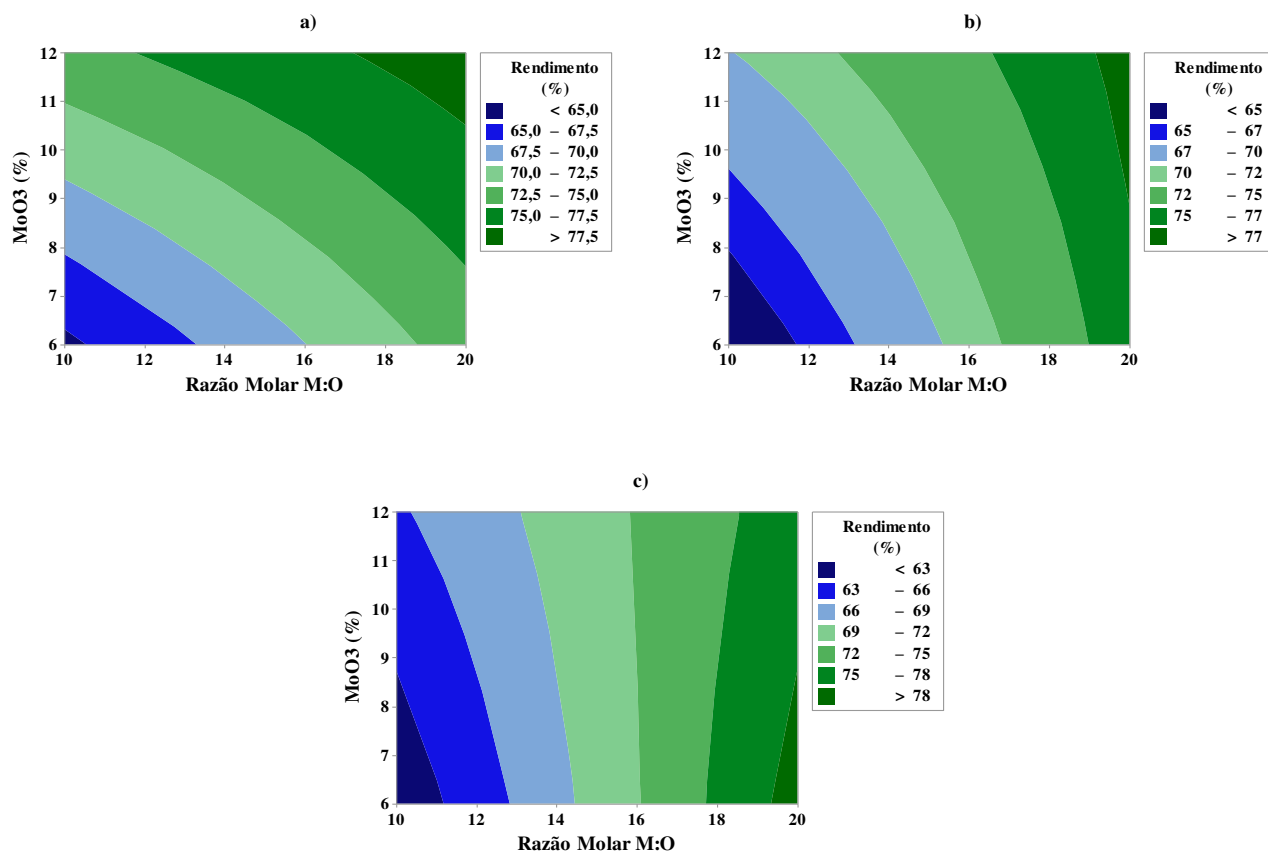
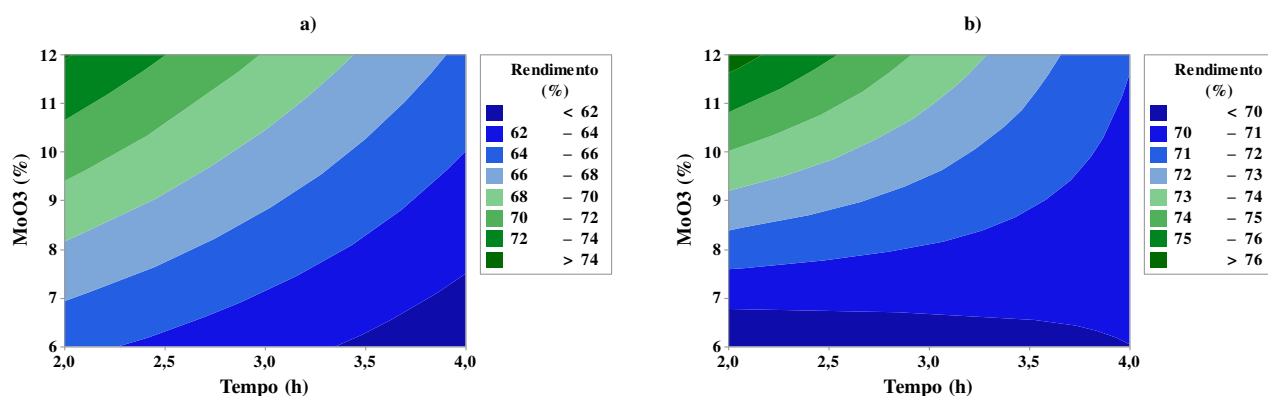
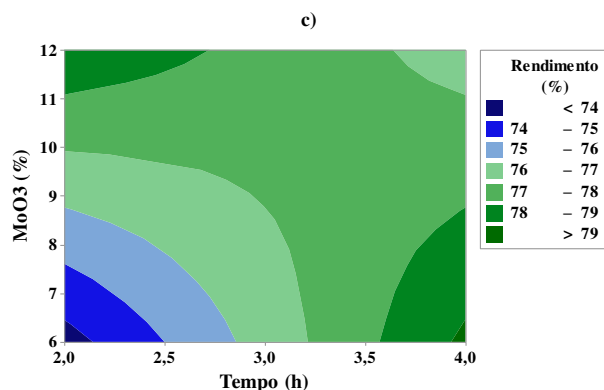


Figura 31 - Gráfico de contorno do rendimento de biodiesel em função do teor de MoO_3 (% em massa) e tempo (h) na razão molar M:O fixa de (a) 10:1, (b) 15:1 e (c) 20:1





Pelas Figuras 29, 30 e 31 pode-se observar que, em geral, o rendimento do biodiesel aumenta com a relação M:O, teor de MoO_3 e tempo de reação. Porém, uma análise mais detalhada mostra duas situações, aparentemente antagônicas, que resultam no maior rendimento em ésteres. No primeiro, a relação álcool/óleo foi o fator que mais influenciou o rendimento do biodiesel, pois o maior rendimento em ésteres foi obtido com a maior relação M:O e maior teor de MoO_3 , para o menor tempo de reação. No segundo, o maior rendimento de éster ocorre para o menor teor de MoO_3 no maior tempo de reação. Uma possível causa para a diminuição do rendimento de biodiesel com o aumento do tempo de reação, para alto teor de MO_3 , é a reversibilidade da reação com este catalisador. Também pode acontecer que o maior tempo de contato entre o catalisador e o meio reacional contribua para a lixiviação do MoO_3 para o meio, diminuindo sua atividade. A Figura 31(c) resume as duas situações, indicando que se deve usar altas concentrações de MoO_3 e baixo tempo de reação ou baixo teor de MoO_3 com maior tempo de reação, ambos os casos com a maior relação M:O.

5 Conclusões

De acordo com os objetivos que foram propostos, conclui-se que:

- A partir das análises termogravimétricas determinou-se que as condições térmicas de ativação do suporte catalítico H-Z/S deve ser de 550 °C e para os catalisadores x_MoO₃/H-Z/S deve ser de 500 °C;
- A partir das propriedades cristalinas, verificou-se a formação da zeólita Na-ZSM-5 e que o método núcleo-casca foi adequado para sintetizar o suporte catalítico H-Z/S;
- A fase ortorrômbica do MoO₃ foi obtida, podendo ser identificada através da caracterização de espectroscopia Raman. As análises texturais demonstraram que o aumento do MoO₃ no suporte H-Z/S ocasionou o preenchimento da fase mesoporosa, reduzindo as áreas superficiais específicas e os diâmetros de poro dos catalisadores;
- A razão molar metanol:óleo foi a variável que mais influenciou no rendimento de ésteres metílicos, dentro dos teores da matriz experimental.
- O maior rendimento de biodiesel de 79,2% foi obtido com 6% (em massa) de MoO₃, 4h de tempo de reação e uma relação molar metanol:óleo de 20:1. Um rendimento próximo (78%) foi obtido usando o catalisador com 12% (em massa) de MoO₃, 2h de tempo de reação e proporção molar de 20:1. A primeira condição pode ser mais viável por utilizar menor teor de molibdênio, o que reduz os custos do catalisador, devendo ser feita ainda uma análise econômica para definir a viabilidade econômica do processo.

Referências

ADEPOJU, T. F. Optimization processes of biodiesel production from pig and neem (*Azadirachta indica* a.Juss) seeds blend oil using alternative catalysts from waste biomass. **Industrial Crops and Products**, v. 149, p. 112334, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP N° 45, de 25 de Agosto de 2014**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>> Acesso em: 28/05/2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Especificação do biodiesel**. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel> > Acesso em: 28/05/2022.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, n. 12, p. 2623–2630, 2008.

AMANI, A. et al. Biomass and Bioenergy Emerging technologies for biodiesel production : Processes , challenges , and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 163, p. 106521, 2022.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356–369, 2018.

ANAND, K.; RANJAN, A.; MEHTA, P. S. Predicting the density of straight and processed vegetable oils from fatty acid composition. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 5, p. 3262–3266, 2010.

ARAÚJO, N. F. **Estudo das variáveis operacionais na síntese da Peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2013.

ARENDS, I. W. C. E. et al. Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves. **Angewandte Chemie (International Edition in English)**, v. 36, n. 11, p. 1144–1163, 1997.

ARTUR J. SANTOS MASCARENHAS, E. C. O. E H. O. P. Materiais porosos formam-. **Química Noca na Escola**, v. Edição esp, p. 25–34, 2001.

BACA, M. et al. Characterization of mesoporous alumina prepared by surface alumination of SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2–3, p. 232–241, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996. 299p.

BARROS, T. R. B. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador moo3/ceo2/mcm-41**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2017.

BATENI, H.; SARAEIAN, A.; ABLE, C. A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 3, p. 668–690, 2017.

BOORAMURTHY, V. K. et al. Production of biodiesel from tannery waste using a stable and recyclable nano-catalyst: An optimization and kinetic study. **Fuel**, v. 260, p. 116373, 2020.

BRIDGES, A. et al. Uncertainty in energy planning: Estimating the health impacts of air pollution from fossil fuel electricity generation. **Energy Research and Social Science**, v. 6, p. 74–77, 2015.

BUAINAIN, A. M.; BATALHA, M. O. **Cadeia produtiva da agroenergia**. [s.l.: s.n.], v. 3

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. 2005. Disponível: <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.htm>> Acesso em: 17/09/2022.

CARDOSO, R. K. P. et al. Evaluation of the effect of Si / Mo and oil / alcohol ratios in the production of biodiesel from soybean oil. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, 2022.

ČEJKA, J. Recent trends in the synthesis of molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157, p. 111–134, 2005.

CHEN, C. Z.; LI, Y.; TANG, X. D. Evidence of oxygen vacancy and possible intermediate gap state in layered α -MoO₃ single-crystal nanobelts. **Physica B: Condensed Matter**, v. 481, p. 192–196, 2016.

CHHABRA, M. et al. Production & optimization of biodiesel from rubber oil using BBD technique. **Materials Today: Proceedings**, v. 38, p. 69–73, 2020.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

COSTA, F. O. **Otimização das propriedades estruturais da peneira molecular SBA-15 por meio de diferentes rotas de síntese**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2015.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

DA SILVA CÉSAR, A. et al. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147–1157, 2019.

DAS, S.; HENDRY, M. J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. **Chemical Geology**, v. 290, n. 3–4, p. 101–108, 2011.

DE MAN, R.; GERMAN, L. Certifying the sustainability of biofuels: Promise and reality. **Energy Policy**, v. 109, p. 871–883, 2017.

DURÃES, F. O. M. Agroenergia para o biodiesel. **Revista de Política Agrícola**, 2009.

EL-GENDY, N. S. et al. Response surface optimization of an alkaline transesterification of waste cooking oil. **International Journal of ChemTech Research**, v. 8, n. 8, p. 385–398, 2015.

FERNANDES, F. R. D. ; et al. Síntese e Caracterização do Material Mesoporoso SBA-15 Obtido com Diferentes Condições de Síntese . **Rev. Virtual Quim**, v. 8, n. 6, p. 1855–1864, 2016.

FEYZI, M.; NOROUZI, L. Preparation and kinetic study of magnetic Ca/Fe₃O₄@SiO₂ nanocatalysts for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 94, p. 579–586, 2016.

FEYZI, M.; SHAHBAZI, Z.; NOROUZI, L. Excess molar volumes of binary and ternary mixture of sunflower Biodiesel, diesel and 2-Propanol at 293.15–353.15 K and ambient pressure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1271–1278, 2018.

FIGUEIREDO, J. S. B. et al. Preparation, characterization and evaluation of x-MoO₃/Al-SBA-15 catalysts for biodiesel production. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 11, n. 1, p. 17–31, 2022.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 11–35, 2001.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 210–213, 2000.

FOOD, R. M. K.; DUNFORD, N. T. Biodiesel Production Techniques. **Journal of Oil Palm Research**, v. 11, n. 7, p. 4, 2008.

FOUAD, O. A. et al. Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. **Catalysis Today**, v. 116, n. 1, p. 82–87, 2006.

FREIRE, V. A. **Obtenção de biodiesel utilizando óxido de molibdênio suportado no precursor catalítico micro-mesoporoso**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2021.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 92, p. 405–416, 2001.

GANESAN, S. et al. Studies on lauric acid conversion to methyl ester via catalytic esterification using ammonium ferric sulphate. **Renewable Energy**, v. 140, p. 9–16, 2019.

GAO, Q. et al. Synthesis of ZSM-5/KIT-6 with a tunable pore structure and its catalytic application in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and diesel oil. **RSC Advances**, v. 8, n. 51, p. 28879–28890, 2018.

GARDY, J. et al. A core-shell SO₄/Mg-Al-Fe₃O₄ catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 259, p. 118093, 2019.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Biodiesel production technologies: Review. **AIMS Energy**, v. 5, p. 425-457, 2017.

GERVASINI, A. Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, n. 1–2, p. 71–82, 1999.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 6, p. 601–605, 2005.
GIANETTO, G. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 1. Ed., Caracas, Ed. Edit – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 980-00-0392-4.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/ peneira molecular MCM-41 – síntese e estudo de propriedades**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

GONZÁLEZ, J. et al. Quantitative determination of oxygen defects, surface lewis acidity, and catalytic properties of mesoporous MoO₃/SBA-15 catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 263, p. 100–114, 2018.

HAN, Y. et al. Synthesis and characterization of orthorhombic-MoO₃ nanofibers with controlled morphology and diameter. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 231–238, 2018.

HASNI, K. et al. Optimization of biodiesel production from *Brucea javanica* seeds oil as novel non-edible feedstock using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 392–400, 2017.

HATTON, B. et al. Past, present, and future of periodic mesoporous organosilicas - The PMOs. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 4, p. 305–312, 2005.

HILL, J. et al. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 30, p. 11206–11210, 2006.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.

HOSSAIN, M. N. et al. Biodiesel from hydrolyzed waste cooking oil using a S-

ZrO₂/SBA-15 super acid catalyst under sub-critical conditions. **Energies**, v. 11, n. 2, 2018.

HU, C.; ZHANG, H.; XIAO, R. Catalytic fast pyrolysis of biomass over core-shell HZSM-5@silicalite-1 in a bench-scale two-stage fluidized-bed/fixed-bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, p. 27–34, 2018.

HUYEN, P. T. et al. ZSM-5/SBA-15 versus Al-SBA-15 as supports for the hydrocracking/hydroisomerization of alkanes. **Catalysis Today**, v. 306, p. 121–127, 2018.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 4, p. 1312–1320, 2010.

JIANG, T. et al. Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property. **Applied Clay Science**, v. 62–63, p. 32–40, 2012.

KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2556–2560, 2010.

KHAN, M. Y. et al. Innovative biodiesel production plant: design, development, and framework for the usage of biodiesel as a sustainable EDM fluid. **Journal of King Saud University - Science**, p. 102203, 2022.

KIM, S.; LAUTERBACH, J. Synthesis of ZSM-5 catalysts via microwave-assisted heating method for military jet fuel cracking into petroleum gas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 328, p. 111446, 2021.

KIRUBAKARAN, M.; ARUL MOZHI SELVAN, V. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 390–401, 2018.

KITANO, T. et al. Brønsted acid generation of alumina-supported molybdenum oxide calcined at high temperatures: Characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 21–28, 2013.

KOH, M. Y.; TINIA, T. I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2240–2251, 2011.

KORKUT, I.; BAYRAMOGLU, M. Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. **Renewable Energy**, v. 116, p. 543–551, 2018.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, n. 5, p. 693–698, 2001.

LAU, L.Y. “Processo de preparação de zeolite tipo ZSM-5”, PI 8506248, Dez. 13, 1987.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LI, L. et al. Enhanced low-temperature NH₃-SCR performance of CeTiO_x catalyst via surface Mo modification. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 2, p. 364–373, 2020.

LIU, B. et al. Methanol-to-hydrocarbons conversion over MoO₃/H-ZSM-5 catalysts prepared via lower temperature calcination: a route to tailor the distribution and evolution of promoter Mo species, and their corresponding catalytic properties. **Chemical Science**, v. 6, n. 9, p. 5152–5163, 2015.

LU, C. et al. Oxidation-extraction desulfurization of model oil over Zr-ZSM-5/SBA-15 and kinetic study. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 8, n. 2, p. 203–211, 2014.

LU, W. et al. Synthesis of core-shell HZSM-5@SBA-15 composite and its performance in the conversion of methanol to aromatics. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, v. 20, n. 1, p. 16–24, 2018.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

LUO, M.; HUANG, F.; CHEN, Q. Preparation and photocatalytic performance of meso-microporous composites supported TiO₂. **Fresen. Environ. Bull**, v. 26, p. 739–748, 2017.

LUZ JR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Journal Series #12109*, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MACHADO, N. CNPE reduz mistura de biodiesel para 10% em 2022. **Epbr**, 2022. Disponível em: <<https://epbr.com.br/cnpe-reduz-mistura-de-biodiesel-para-10-no-periodo-2022/>> Acesso em: 28/10/2022.

MANNEI, E. et al. Light hydrocarbons ammoxidation into acetonitrile over Mo–ZSM-5 catalysts: Effect of molybdenum precursor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, p. 246–257, 2017.

MANSIR, N. et al. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171–182, 2017.

MARDHIAH, H. H. et al. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and**

Sustainable Energy Reviews, v. 67, p. 1225–1236, 2017.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.

MATA, T. M. et al. Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Pork Lard , Beef Tallow , and Chicken Fat Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Pork Lard , Beef Tallow , and Chicken Fat Beef tallow methyl esters (TME), pork lard methyl ester. **Energy & Fuels**, p. 4756–4762, 2011.

MATHAN RAJ, V. et al. Performance and emission characteristics of diesel engine fueled with mahua oil methyl ester blended diesel with methanol additives. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 9, n. 38, p. 70–76, 2016.

MATHEW, G. M. et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of the Total Environment**, v. 794, p. 148751, 2021.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 37–67, 2001.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

MENG, X.; XIAO, F. S. Green routes for synthesis of zeolites. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1521–1543, 2014.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009.

MIAO, X.; WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 6, p. 841–846, 2006.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO₃/B-ZSM-5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, p. 117063, 2020.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para Engenheiros**. LTC Editora, Rio de Janeiro, 4^a ed., 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experimental**. Jonh Wiley & Sons Editora, 9^a ed., 2017.

MÜLLER, K. et al. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. **Water Research**, v. 44, n. 19, p. 5660–5672, 2010.

MURGUÍA-ORTIZ, D. et al. Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production. **Materials Letters**, v. 291, p. 0–3, 2021.

MURTA, A. L. S. et al. The use of palm oil biodiesel blends in locomotives: An economic, social and environmental analysis. **Renewable Energy**, v. 164, p. 521–530, 2021.

MUTHU KUMARAN, G. et al. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 103–109, 2008.

NAGYNÉ-KOVÁCS, T. et al. Hydrothermal synthesis and gas sensing of monoclinic MoO₃ nanosheets. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 2–13, 2020.

NARULA, K.; SUDHAKARA REDDY, B.; PACHAURI, S. Sustainable Energy Security for India: An assessment of energy demand sub-system. **Applied Energy**, v. 186, p. 126–139, 2017.

NEVES, C. DE F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. DE A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 327–329, 2002.

NIJU, S.; MEERA SHERIFFA BEGUM, K. M.; ANANTHARAMAN, N. Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO derived from natural white bivalve clam shell Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 633–639, 2016.

NOTARI, B. Microporous Crystalline Titanium Silicates. **Advances in Catalysis**, v. 41, p. 253–334, 1996.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Nowak, Ziolk. Chem. Rev. 1999, 99, 3603–3624.pdf. 1999.

PAN, M. et al. Construction and practical application of a novel zeolite catalyst for hierarchically cracking of heavy oil. **Journal of Catalysis**, v. 369, p. 72–85, 2019.

PARLETT, C. M. A. et al. Continuous-flow synthesis of mesoporous SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 329, p. 111535, 2022.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 58–66, 2013.

PATTANAIK, B. P.; JENA, J.; MISRA, R. D. The effect of oxygen content in soapnut biodiesel-diesel blends on performance of a diesel engine. **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering**, v. 14, n. 3, p. 4574–4588, 2017.

PERGHER, S. B. C. et al. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 751–755, 2005.

PERMPOOL, N.; GHEEWALA, S. H. Environmental and energy assessment of alternative fuels for diesel in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1176–1182, 2017.

PINTO, B. F. et al. Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production. **Fuel**, v. 239, p. 290–296, 2019.

POURHOSEINI, S. H. et al. A comparative exploration of thermal, radiative and pollutant emission characteristics of oil burner flame using palm oil biodiesel-diesel blend fuel and diesel fuel. **Energy**, v. 217, p. 119338, 2021.

PRAJAPATI, R. et al. A Novel SBA-15/H-ZSM-5 Composite Catalyst for Conversion of Furfuryl Alcohol to Ethyl Levulinate. **Waste and Biomass Valorization**, n. 0123456789, 2022.

PRIMO, A.; GARCIA, H. Zeolites as catalysts in oil refining. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7548–7561, 2014.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. et al. Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1751–1761, 2011.

REN, H. et al. Synthesis, functional modifications, and diversified applications of molybdenum oxides micro-/nanocrystals: A review. **Crystal Growth and Design**, v. 18, n. 10, p. 6326–6369, 2018.

REPÓRTER BRASIL. Los impactos de la soja en la zafra 2009/10. 2010.

RESSLER, T. et al. Structure and properties of a supported MoO₃-SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 170–179, 2008.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 3. ed. Campinas: Cárita. 358 p. 2014.

SAKAMOTO, Y. et al. Three-dimensional cubic mesoporous structures of SBA-12 and related materials by electron crystallography. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 12, p. 3118–3123, 2002.

SALAM, K. A.; VELASQUEZ-ORTA, S. B.; HARVEY, A. P. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-products - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 1179–1198, 2016.

SALBEGO, P. R. S. **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2014.

SAMART, C. et al. Statistical optimization of biodiesel production from para rubber seed oil by SO₃H-MCM-41 catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2028–2036, 2019.

SANG, S. et al. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 729–734, 2004.

SANTOS, E. R. F. **Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFIMCM-41/ γ -alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

SANTOS, A. R. et al. Application of raman spectroscopy in the characterization of minerals belonging to a geocollection. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 489–496, 2019.

SASIDHARAN, M. et al. Incorporation of tin in different types of pores in SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 3, p. 234–244, 2009.

SAVIC, S. et al. Hard Template Synthesis of Nanomaterials Based on Mesoporous Silica. **Metallurgical and Materials Engineering**, v. 24, n. 4, 2018.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia. 358p. 2011.

SCHWANKE, A.; SANTOS, A.; SANTOS, A. G.; BIESEKI, L.; SOUZA, L.; CAMPOS, P; PERGHER, S. **Materiais mesoporosos um caminho acessível.** Natal: Edufrn, 2016. 181p.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. A hybrid feedstock for a very efficient preparation of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1267–1273, 2010.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SILVA, A. M. **Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja.** 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2019.

SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, p. 60–71, 2019.

SOBRINHO, R. A. L. et al. Ordered micro-mesoporous carbon from palm oil cooking waste via nanocasting in HZSM-5/SBA-15 composite: Preparation and adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 53–61, 2019.

SOLER-ILLIA et al. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

STATTMAN, S. L.; HOSPES, O.; MOL, A. P. J. Governing biofuels in Brazil: A comparison of ethanol and biodiesel policies. **Energy Policy**, v. 61, p. 22–30, 2013.

STATTMAN, S. L.; MOL, A. P. J. Social sustainability of Brazilian biodiesel: The role of agricultural cooperatives. **Geoforum**, v. 54, p. 282–294, 2014.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and

chemicals: Some applications of catalysis in oleochemistry. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

SUO, H. et al. Bifunctional acid-base mesoporous silica@aqueous miscible organic-layered double hydroxides. **RSC Advances**, v. 9, n. 7, p. 3749–3754, 2019.

ŠUSTEK, M. et al. Effects of structures of molybdenum catalysts on selectivity in gas-phase propylene oxidation. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 11, p. 1900–1909, 2015.

TALEBIAN-KIAKALAIIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683–710, 2013.

TALHA, N. S.; SULAIMAN, S. Overview of catalysts in biodiesel production. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 439–442, 2016.

TAN, Y. H. et al. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. **Applied Energy**, v. 160, p. 58–70, 2015.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIBURCIO, B. A. **Atores sociais, agricultura familiar e desenvolvimento territorial: uma análise do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. 2011. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Humanas e Sociais, Rio de Janeiro, 2011.

TIMOFEEVA, M. N. et al. Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, n. 1, p. 1–10, 2007.

VU, X. H. et al. Catalytic cracking of triglyceride-rich biomass toward lower olefins over a nano-ZSM-5/SBA-15 analog composite. **Catalysts**, v. 5, n. 4, p. 1692–1703, 2015.

WANG, Y. et al. Synthesis of Nanosized ZSM-5 Zeolites by Different Methods and Their Catalytic Performance in the Alkylation of Naphthalene. **Petroleum Chemistry**, v. 61, n. 3, p. 394–406, 2021a.

WANG, Y. LUN et al. Catalytic properties and deactivation behavior of modified H-ZSM-5 in the conversion of methanol-to-aromatics. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 6, p. 1869–1880, 2021b.

WU, G. et al. Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation

between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 187–195, 2013.

WU, L. et al. A preliminary evaluation of ZSM-5/SBA-15 composite supported Co catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 449–455, 2015.

XIE, S. et al. Tunable localized surface plasmon resonances in MoO_{3-x}-TiO₂ nanocomposites with enhanced catalytic activity for CO₂ photoreduction under visible light. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 7, p. 1125–1131, 2020.

XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous CaO-MoO₃-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34–42, 2014.

XU, L. et al. Synthesis of micro-mesoporous molecular sieve ZSM-5/SBA-15: tuning aluminium content for tert-butylation of phenol. **Journal of Chemical Sciences**, v. 131, n. 5, p. 1–11, 2019.

XUE, X. et al. Catalytic fast pyrolysis of maize straw with a core-shell ZSM-5@SBA-15 catalyst for producing phenols and hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v. 289, p. 121691, 2019.

YANG, C. et al. Synthesis of NiMo/La-Al₂O₃ powders for efficient catalytic transesterification of triglyceride with the high yield of 95.2%. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 42, n. 11, p. 1634–1641, 2021.

YANG, X. X. et al. Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases. **Energy Conversion and Management**, v. 164, p. 112–121, 2018.

YU, W. et al. Surface structure and catalytic properties of MoO₃/CeO₂ and CuO/MoO₃/CeO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 364, n. 2, p. 435–442, 2011.

ZANG, Y. et al. Cost-effective synthesis of hierarchical HZSM-5 with a high Si/TPA+ ratio for enhanced catalytic cracking of polyethylene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 291, p. 121643, 2020.

ZARE, M. et al. Oxazine containing molybdenum(VI)-oxodiperoxo complex immobilized on SBA-15 as highly active and selective catalyst in the oxidation of alkenes to epoxides under solvent-free conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 251, p. 173–180, 2017.

ZHANG, P. et al. Biodiesel production from palm oil and methanol via zeolite derived catalyst as a phase boundary catalyst: An optimization study by using response surface methodology. **Fuel**, v. 272, p. 117680, 2020.

ZHANG, Z. W. et al. Heterogeneous/Homogeneous Mediators for High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries: Progress and Prospects. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 38, p. 1–23, 2018.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p.548 - 552, 1998a.

ZHAO, D. et al. Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of American Chemical Society**, v. 120, p. 6024–6036, 1998b.

ZHU, H. et al. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 5, p. 391–396, 2006.

ZONIN, V. J.; ANTUNES, J. A. V.; PINTO LEIS, R. Multicriteria analysis of agricultural raw materials: A case study of BSBIOS and PETROBRAS BIOFUELS in Brazil. **Energy Policy**, v. 67, p. 255–263, 2014.